N° D'ORDRE :
244

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

JACQUES PIERREY
Ingénieur I. C. P.

1re THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA DILATATION A HAUTE TEMPÉRATURE.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 18 Juin 1948 devant la Commission d'examen

MM. HACKSPILL ..... *Président.*
RIBAUD ..... } *Examinateurs.*
CHAUDRON ..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1948

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du candidat : **PIERREY.**

Prénom : **Jacques.**

Date de la soutenance : 18 juin 1948

Numéro d'ordre : 244.

PIERREY (Jacques). — Contribution à l'étude de la dilatation à haute température. *Paris*, Masson, 1948. In-8°, 66 p. 18 fig.

Thèse Ing.-Doct., 1948. N° 244.

PIERREY (Jacques). — Contribution à l'étude de la dilatation à haute température. *Paris*, Masson, 1948. In-8°, 66 p., 18 fig.

Thèse Ing.-Doct., 1948. N° 244.

PIERREY (Jacques). — Contribution à l'étude de la dilatation à haute température. *Paris*, Masson, 1948. In-8°, 66 p., 18 fig.

Thèse Ing.-Doct., 1948. N° 244.

PIERREY (Jacques). — Contribution à l'étude de la dilatation à haute température. *Paris*, Masson, 1948. In-8°, 66 p., 18 fig.

Thèse Ing.-Doct., 1948. N° 244.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550019_0038

N° D'ORDRE :
244

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

JACQUES PIERREY
Ingénieur I. C. P.

1re **THÈSE**. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA DILATATION A HAUTE TEMPÉRATURE.

2e **THÈSE**. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 18 Juin 1948 devant la Commission d'examen

MM. HACKSPILL ..... *Président.*
RIBAUD ..... } *Examinateurs.*
CHAUDRON ..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1948

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. J. CABANNES.

PROFESSEURS

L. BLARINGHEM ..	T	Botanique.
G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
C. MAUGUIN	T	Minéralogie.
A. DENJOY	T	Théorie des Fonctions, et Topologie.
L. LUTAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.
Robert LÉVY	T	Physiologie comparée.
Henri VILLAT	T	Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB	T	Géologie.
P. PASCAL	T	Chimie générale.
M. FRÉCHET	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.
Mme RAMART-LUCAS.	T	Chimie organique.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.
JOB		Chimie générale.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.
VILLEY	T	Mécanique appliquée.
COMBES	T	Physiologie végétale.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.
PÉRÈS	T	Mécanique rationnelle.
HACKSPILL	T	Chimie minérale.
LAUGIER	T	Physiologie générale.
TOUSSAINT	T	Technique aéronautique
M. CURIE	T	Physique (P. C. B.)
G. RIBAUD	T	Hautes temperatures.
CHAZY	T	Mécanique analytique
GAULT	T	Chimie appliquée.
CROZE	T	Physique théorique et Physique céleste.
DUPONT	T	Théories chimiques.
VALIRON	T	Calcul différentiel et calcul intégral.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
VAVON	T	Analyse et mesures chimiques.
G. DARMOIS	T	Mathématiques générales.
J. BOURCART		Géographie physique et Géologie dynamique.
AUBEL	T	Chimie biologique.
Mme JOLIOT-CURIE.	T	Physique générale et Radioactivité.
PLANTEFOL	T	Botanique.
CABANNES	T	Recherches physiques.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST		Chimie organique.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie. Institut Henri Poincaré.
CHAUDRON	T	Chimie.
WYART		Minéralogie.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale.
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.
MONNIER		Physiologie générale.
PIVETEAU		Géologie.
ROCARD	T	Physique.
H. CARTAN		Calcul différentiel.
SCHAEFFER	T	Physiologie des fonctions.
LAFFITTE		Chimie (P. C. B.).
FAVART		Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.
COULOMB	T	Physique du Globe.
Mlle COUSIN		Biologie animale (P.C B.).
CHRÉTIEN		Chimie (P. C. B.).
P. DRACH		Zoologie.
KASTLER		Physique.
CHATELET	T	Arithmétique et théorie des nombres.
EPHRUSSI	T	Génétique.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.
BAUER	T	Chimie-physique.
RIVIÈRE		Géologie (P. C. B.).
GAUTHERET		Biologie végétale (P.C.B.).
LUCAS		Physique.
MAX MORAND		Physique.
ARNULF		Optique appliquée.
A. THOMAS	T	Évolution des êtres organisés.
SOLEILLET		Physique.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON	T	Astronomie.
FROMAGEOT		Chimie biologique.
LAPORTE		Physique générale et Radio-activité.
JANET		Mathématiques générales.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN		Biologie animale (P.C. B.)
EICHORN		Biologie végétale (P.C.B.)
de CUGNAC		Biologie végétale (P.C.B.).
LAVAL		Physique (P. C. B.).
Mlle CAUCHOIS		Chimie physique.
THELLIER		Physique du globe.
AUDUBERT		Électrochimie.
L'HÉRITIER		Génétique.

Secrétaire..... CH. MONIER.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK

A MES PARENTS

A Monsieur le Professeur Louis HACKSPILL
Membre de l'Institut

Hommage de reconnaissance.

A Monsieur Félix TROMBE

En témoignage de ma respectueuse
et profonde gratitude.

Ce travail a été effectué à l'Institut de Chimie de Paris, au Laboratoire des Hautes Températures et des Terres rares.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici à M. le Professeur Louis Hackspill, Membre de l'Institut, directeur de l'Institut de Chimie de Paris, ma profonde reconnaissance pour la bienveillance qu'il n'a jamais cessé de me témoigner.

Je remercie tout particulièrement M. Félix Trombe, Maître de Recherches, Directeur du Laboratoire, et M. Marc Foex, chargé de Recherches, pour les conseils qu'ils ont bien voulu me donner au cours de mes expériences et pour la rédaction finale de mon travail.

J'ai pu disposer pour mes essais d'un comparateur optique d'un type nouveau dont la maquette, expérimentée au laboratoire de M. Trombe, a été réalisée suivant un dispositif original conçu par M. Henri George, Directeur général de la Société Quartz et Silice. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de mes plus vifs remerciements pour l'intérêt constant qu'il a manifesté à mon égard.

Enfin, il me reste à exprimer ma gratitude au Centre National de la Recherche Scientifique dont l'appui matériel m'a permis de réaliser ces travaux.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA DILATATION A HAUTE TEMPÉRATURE

Par J. PIERREY
Ingénieur-Chimiste I. C. P.

INTRODUCTION

L'observation directe de l'évolution d'un système à haute température est d'autant plus difficile à effectuer que la température envisagée est plus élevée. C'est pourquoi, il est souvent nécessaire de suppléer à l'insuffisance de nos moyens d'observation directe par l'étude des variations, au cours de l'essai, de certaines propriétés physiques du système.

Ce procédé de contrôle constitue l'analyse thermique.

D'une manière générale, les méthodes de l'analyse thermique sont aussi nombreuses que les propriétés mesurables : la commodité des expériences, la sensibilité des indications, la précision des résultats et la facilité de les interpréter, sont les principaux facteurs qui guident le choix de l'expérimentateur sur tel ou tel procédé. Par exemple, si la réaction comporte un dégagement ou une absorption de gaz, on peut mesurer les variations de pression du système à volume constant. L'étude des variations de poids d'une substance soumise à un traitement thermique nous renseigne sur son évolution au cours de l'essai : comme on le sait, c'est sur ce principe qu'est basée l'analyse thermique pondérale, développée par M. Guichard. On utilise également des méthodes calorimétriques (basées sur les variations de chaleur spécifique avec la température), électriques, magnétiques, dilatométriques, etc...

La plupart des méthodes précédentes sont très sensibles à la présence de très faibles quantités d'impuretés, présence souvent inévitable, en particulier dans les produits fabriqués industriellement : une trace de fer risque de rendre paramagnétique un alliage diamagnétique, la résistivité électrique, la dureté, peuvent également être très altérées par des impuretés minimes, qui par leur action perturbatrice risquent souvent de masquer les faits essentiels.

La méthode dilatométrique, par contre, ne présente pas ces inconvénients ; les résultats qu'elle fournit, expression de l'évolution des substances dans toute leur masse, sont peu affectés par des impuretés minimes et par suite, faciles à interpréter ; cependant, en utilisant des appareils de sensibilité convenable (dilatomètres différentiels) il devient possible d'étudier à leur tour ces phénomènes secondaires.

La méthode dilatométrique a également l'avantage de s'appliquer à tous les matériaux solides, magnétiques ou non, bons ou mauvais conducteurs de l'électricité : métaux, alliages, roches réfractaires, verres, etc...

Dans le domaine des températures moyennes (inférieures à 1 200° C), ce procédé de contrôle très avantageux a été considérablement perfectionné en France par M. Chevenard, qui a mis au point de nombreux appareils à la fois pratiques et très précis, dans lesquels la dilatation de l'échantillon placé dans un four électrique est transmise aux appareils de mesure par des tiges-poussoirs de silice fondue.

Au delà de 1 200° C, seuls quelques modèles (dont les tiges-poussoirs sont constitués d'une substance résistant aux hautes températures : alumine fondue, graphite) sont utilisables. Malheureusement en plus des inconvénients inhérents au principe même de ces appareils (pression et réaction de contact sur la substance étudiée), la nature même des tiges en limite l'emploi à 1 600° C au maximum. Au delà seul un dilatomètre à contrôle optique est susceptible de fournir des résultats précis.

*
* *

L'appareil utilisé dans ce travail est basé sur ce principe et comprend un dispositif de contrôle optique des allongements conjugué avec un four permettant de réaliser, en milieu conditionné, des températures de l'ordre de 2 300° C. Il m'a permis d'étendre l'emploi de l'analyse dilatométrique jusqu'à cette dernière température sans présenter les inconvénients des appareils mentionnés ci-dessus : aucune pression sur les échantillons, aucun contact perturbateur de substances étrangères avec l'éprouvette (qui repose dans le four sur deux petits supports à arête vive constitués d'une matière inerte).

J'ai pu ainsi mesurer jusqu'à 2 300° C, sur des échantillons constitués de paillettes de graphite orientées par compression, la dilatation du graphite suivant l'axe sénaire du cristal et perpendiculairement à cet axe.

La deuxième partie de ce travail se rapporte à la détermination des points de transformation de différents mélanges réfractaires à base de zircone. On sait en effet que la zircone monoclinique à basse

température (variété « C ») présente vers 1 000°-1 100° C une transformation de structure cristalline très importante et passe à l'état quadratique (variété « B »). Cette transformation, qui s'accompagne d'un changement de volume notable (contraction dans le sens « C » → « B ») entraîne une très grande fragilité, sinon la rupture des réfractaires de zircone portés à haute température. L'étude dilatométrique des mélanges zircone-magnésie, zircone-chaux, zircone-glucine, zircone-oxyde de cérium, a eu pour but principal la connaissance de la nature et des quantités minima d'oxydes qu'il faut adjoindre à la zircone pour empêcher sa transformation.

CHAPITRE PREMIER

DESCRIPTION DU DILATOMÈTRE

La mesure des dilatations à haute température présente, comme nous venons de le voir, de nombreuses difficultés. C'est pourquoi il m'a paru utile, avant de passer à la description du dilatomètre, de dire quelques mots des appareils utilisables au-dessus de 1 200° C,

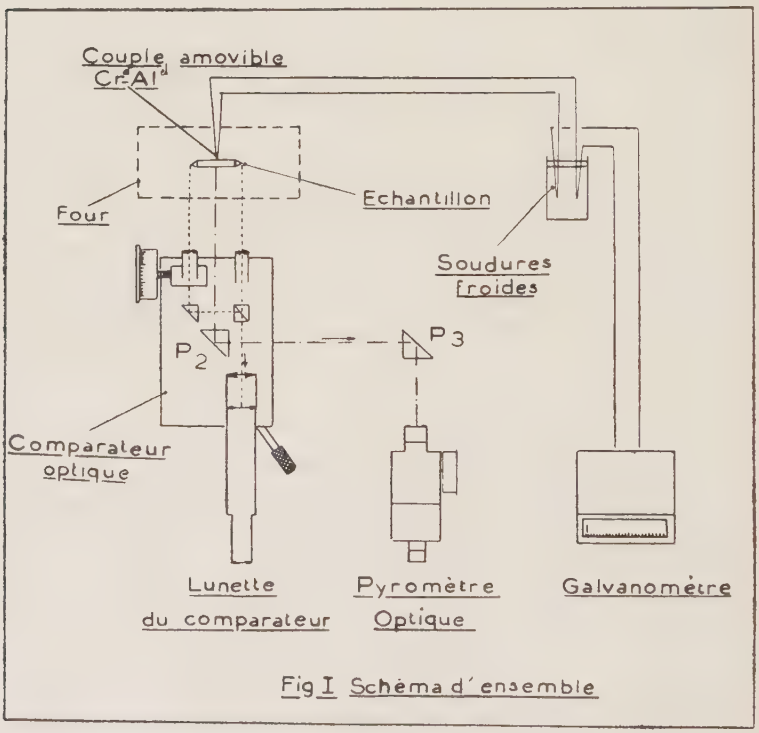

Fig I Schéma d'ensemble

réalisés antérieurement à ce travail. Ils se divisent en deux classes principales.

1° Les appareils à tige-poussoir de *corundum* (mesures jusqu'à 1 600° C) (1) ou de *graphite* (mesures jusqu'à 1 800° C) (2).

2° Les dilatomètres à mesure directe, dans lesquels les allonge-

ments (ou les contractions) de l'échantillon placé dans le four sont mesurés avec un cathétomètre ou un comparateur optique.

Les premiers supposent une grande rigidité des tiges-poussoirs et une connaissance très précise de leur dilatation, qui doit être parfaitement reproductible et exempte d'anomalie dans tout le domaine de température étudié. Ils demandent en outre un étalonnage rigoureux. Par contre, les appareils à mesure directe ne présentent pas ces inconvénients et leur limite d'emploi est beaucoup plus élevée : 2 000 C avec l'appareil de H. Ebert et C. Tingwald (3), 2 500° C avec celui de H. Salmang et F. Gareis (4) ; ces derniers auteurs employaient un four à résistance tubulaire de graphite et un comparateur de Leitz pour la mesure des allongements.

Le dilatomètre à mesure directe, mis à ma disposition au Laboratoire des Hautes Températures et des Terres Rares de l'Institut de Chimie permet de mesurer la dilatation d'échantillons de 80 mm. de longueur jusqu'à 2 300 C. Il comprend essentiellement (fig. 1) un four de chauffage à résistance de graphite et un comparateur optique, d'un type nouveau, dont la maquette, expérimentée au laboratoire, a été conçue par M. Henri Georges, Directeur Général de la Société Quartz et Silice.

A. — Comparateur optique

Dans la mesure optique des dilatations, les images des extrémités de l'échantillon sont généralement repérées à l'aide de deux lunettes dont les déplacements sont mesurés micrométriquement.

L'originalité du comparateur utilisé consiste principalement à réunir dans un même oculaire, par un chemin optique convenable, les images juxtaposées et inversées des deux pointes de l'éprouvette, l'observateur n'ayant plus ainsi qu'une seule coïncidence à effectuer pour mesurer à chaque température les changements de longueur possibles.

En face des pointes C_1 et C_2 (fig. 2) de l'échantillon E se trouvent deux objectifs O_1 et O_2, convenablement protégés du rayonnement intense de la capacité chauffée. Derrière l'objectif O_1 est disposé un prisme à réflexion totale P_1 qui envoie l'image de la pointe gauche C_1 sur un cube de Lummer L et enfin dans l'oculaire V. Cette image, inversée par son passage à travers le premier système optique, se trouve à la gauche de l'observateur. L'objectif O_2 donne l'image, également inversée, de la pointe droite C_2, le rayonnement passe sans déviation dans le cube de Lummer et l'on observe finalement cette image à la droite de l'observateur. La dilatation de l'échantillon va donc entraîner une interpénétration des images (fig. 3 A).

Le rôle de l'observateur sera de maintenir constamment les axes

optiques des objectifs O_1 et O_2 en coïncidence avec les extrémités de l'éprouvette, opération qui se trouve réalisée dans l'appareil en maintenant juxtaposées les images des pointes (fig. 3 C). Il a, dans ce but, deux réglages à sa disposition. En premier lieu, l'ensemble de l'appareil peut être déplacé à l'aide d'un levier B, de façon à faire

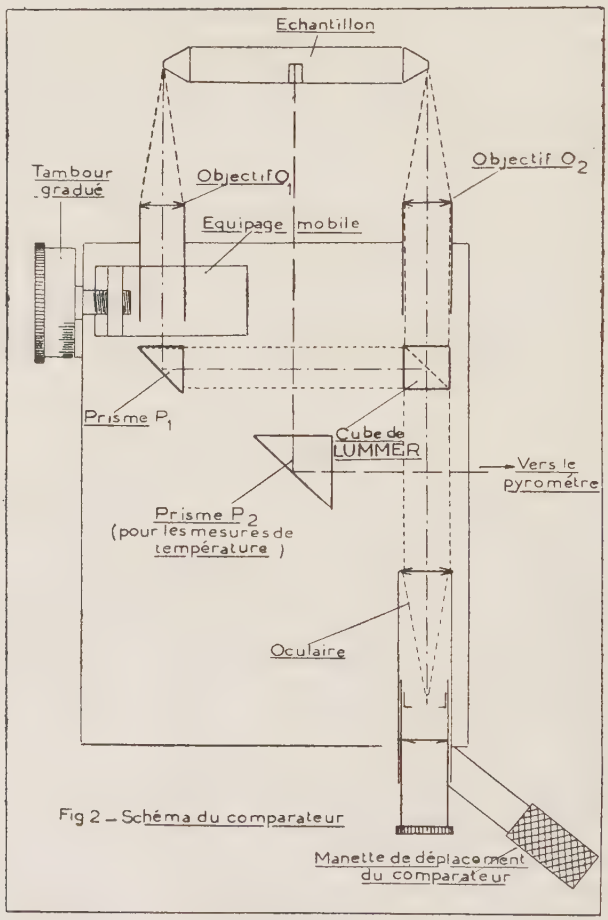

Fig 2 – Schéma du comparateur

coïncider l'axe optique de l'objectif O_2 avec la pointe C_2. A ce moment, l'image de cette extrémité aboutit à peu près au centre du champ visuel de l'observateur. Le deuxième réglage est destiné à mesurer la valeur des allongements ; l'objectif O_1, supporté par un équipage mobile commandé par une vis micrométrique, peut se déplacer dans

une direction perpendiculaire à l'axe optique des lentilles d'observation O_1 et O_2. Les positions de O_1, par rapport à O_2, sont repérées à 5/1 000 de millimètre près sur le tambour M solidaire de la vis micrométrique. Un dispositif spécial permet d'ajuster, avant les essais, la position de l'objectif O_1 et du prisme P_1, pour l'étude d'échantillons de faibles dimensions (50 mm.) dont la dimension normale est de 80 mm.

La coïncidence et le centrage des images sont ainsi simultanément obtenus et observés ; les mesures sont faites à des températures t_1, t_2, stabilisées pendant le temps des mesures.

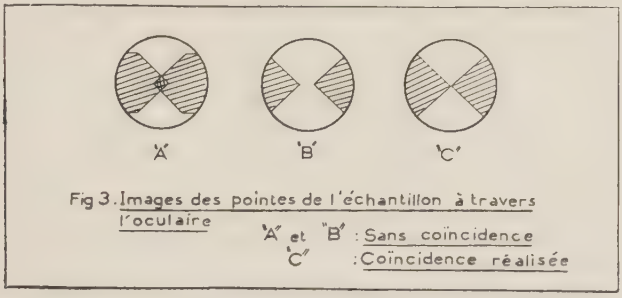

Fig 3. Images des pointes de l'échantillon à travers l'oculaire

'A' et 'B' : Sans coïncidence

'C' : Coïncidence réalisée

B. — Four de chauffage

Du type à résistance de graphite, le four est constitué de deux parties distinctes :

1° La base du four, fixe, qui supporte les arrivées de courant et l'électrode de chauffe.

2° Une partie mobile qui constitue le couvercle de fermeture.

1. — *Base du four.*

La base du four est constituée par un socle métallique rectangulaire creux et refroidi par une circulation d'eau. Sur cette base sont fixées deux arrivées de courant en fer A et B isolées électriquement et refroidies intérieurement.

Arrivées de courant. — L'arrivée de courant de gauche A est fixe et isolée électriquement du socle métallique par un joint d'amiante. Cette arrivée supporte l'une des extrémités de l'électrode de graphite qui constitue le corps de chauffe proprement dit. La fixation de l'électrode est assurée par une bague de graphite.

La deuxième arrivée de courant B n'est pas isolée du socle et se

trouve maintenue par deux serpentins creux en fer. On obtient ainsi une fixation élastique, qui permet la libre dilatation de l'électrode de chauffe. Ces deux serpentins permettent également d'établir depuis l'extérieur du four une circulation d'eau servant au refroidissement de l'amenée de courant. Un conducteur de gros diamètre (tresse de fils de cuivre) relie B à la prise de courant fixée sous le socle.

L'intérieur de l'arrivée B, destiné à recevoir l'extrémité de l'électrode de graphite est conique : on obtient ainsi un bon contact électrique.

Electrode de graphite. — L'électrode de chauffe en graphite est cylindrique et creuse. Les parties en contact avec les arrivées de courant A et B sont plus épaisses que la partie centrale : les contacts fer/graphite étant refroidis, on évite ainsi une élévation de la température des extrémités de l'électrode et la carburation du fer. La longueur de la partie chauffante est de 160 mm., son diamètre intérieur de 20 mm. avec une épaisseur de parois de 2 mm. L'échantillon à étudier est introduit en bout (du côté cylindrique) et se trouve placé au centre de l'électrode. Des orifices percés dans les parois de l'électrode permettent : l'éclairage des pointes de l'échantillon, le repérage des allongements ou des contractions, le passage du couple et les visées pyrométriques.

Le socle est protégé du rayonnement de la résistance chauffante par une sole en magnésie de 15 mm. d'épaisseur. Deux tubes de graphite concentriques limitent l'intensité de ce rayonnement vers l'intérieur du couvercle et permettent l'égalisation de la température le long de l'électrode : la zone à température constante est ainsi étendue au maximum. Il est possible avec ce four de porter à température uniforme des échantillons de grande longueur (100 mm.).

2. — *Partie mobile (couvercle de fermeture).*

Elle est constituée par un couvercle profond en fer, à double paroi, refroidie intérieurement par une circulation d'eau.

— En avant, ce couvercle est percé d'un trou rectangulaire fermé hermétiquement par un joint d'amiante et une glace de quartz à travers laquelle s'effectuent les visées optiques de dilatation et la mesure des températures supérieures à 1 000° C au moyen d'un pyromètre optique.

— Sur la face arrière, deux orifices circulaires, fermés par deux glaces de quartz, permettent un éclairage des pointes de l'échantillon, au moyen de deux ampoules électriques placées à l'extérieur de l'appareil. Entre ces deux ampoules, un troisième orifice livre passage à un couple utilisé pour la mesure des températures inférieures à 1 000° C.

Enfin, un tube de faible diamètre traverse la paroi droite du couvercle et permet l'évacuation des gaz admis à l'intérieur du four par un orifice percé dans le socle.

C. — Marche des expériences

Alimentation du four. — Le courant basse tension utilisé varie de 5 à 20 volts et l'intensité peut atteindre 1 000 ampères, la puissance maximum étant de 20 kVA. Le réglage est assuré par un transformateur à prises multiples et une self variable placée en série avec le four.

Atmosphère du four. — Le dispositif d'arrivée de gaz est fixé sur le socle métallique. Les échantillons susceptibles de s'oxyder sont étudiés dans un courant d'azote. En courant d'azote, l'électrode de graphite dure longtemps et s'use peu. Avec un léger courant d'air, l'électrode s'use plus vite et permet seulement une mesure complète de dilatation.

Mesure des températures et des dilatations. — *De 0° à 1 000° C*, la mesure de la dilatation s'effectue en éclairant l'échantillon par l'arrière. Cet éclairage est indispensable, car en dessous de 700° C, l'éprouvette ne rayonne pas suffisamment dans le visible : avec l'éclairage, les extrémités de l'échantillon ressortent en noir sur fond blanc. La mesure de la température est réalisée au moyen d'un thermo-couple chromel-alumel, placé au voisinage immédiat de l'échantillon. Ce couple est protégé par une gaine de silice fondue.

De 1 000° à 2 300° C, le rayonnement dans le visible est suffisant et l'éclairage auxiliaire n'est plus nécessaire. L'intérieur de l'électrode de chauffe, dans les parois de laquelle se trouvent pratiqués les orifices de visée (voir plus haut) de faible surface par rapport à la surface totale du tube, constituant une enceinte isotherme (caractéristique indispensable pour une mesure correcte de la température) donnerait par les orifices latéraux le même rayonnement que les pointes de l'éprouvette. Celles-ci seraient donc impossibles à observer. Heureusement, es orifices arrières pratiqués dans l'électrode chauffante pour l'éclairage nécessaire entre 0° et 700° C vont constituer pour les mesures à haute température (l'éclairage auxiliaire étant naturellement supprimé) des fonds noirs sur lesquels se détachent, avec une grande netteté, les pointes lumineuses de l'échantillon.

La mesure de la température s'effectue au moyen d'un pyromètre optique à coins absorbants, pointé sur le centre de l'éprouvette.

CHAPITRE II

ÉTUDE DE LA DILATATION DU GRAPHITE A HAUTE TEMPÉRATURE

A. — Résultats antérieurs

L'étude de la dilatation du graphite mono et polycristallin a été faite par de nombreux auteurs (7 à 23) dans l'intervalle de température de 0° à 1 000° C, cette dernière température n'ayant été que rarement dépassée. Le tableau I donne un aperçu des travaux les plus importants sur ce sujet.

Comme on s'en apercevra facilement, les valeurs trouvées varient assez fortement d'un auteur à l'autre. Différentes causes rendent en effet difficile la définition exacte du coefficient de dilatation du graphite comme d'ailleurs de ses autres propriétés physiques : citons la présence dans les échantillons d'une certaine quantité de carbone dit amorphe en réalité probablement micro-cristallin, l'absorption de gaz, etc... Enfin, dans les premiers essais (Fizeau, Muraoka, Monckman) les éprouvettes étudiées étaient constituées d'agrégats de petits cristaux de graphite présentant différentes orientations et ces auteurs ne mesuraient ainsi que le coefficient de dilatation suivant une moyenne correspondant à différentes orientations des cristaux. Si l'on admet une répartition statistique des orientations des axes cristallins du graphite on aurait :

$$\bar{\alpha} = 2/3\alpha_{\perp} + 1/3\alpha_{//}$$

ou :

$$\beta = 2/3\beta_{\perp} + 2/3\beta_{//}\ (^1).$$

---

(1) Nous désignons par :

$\alpha_{\perp}$ = le coefficient de dilatation linéaire perpendiculairement à l'axe sénaire du cristal, à la température t^0.

$\alpha_{//}$ = le coefficient de dilatation linéaire parallèlement à l'axe sénaire du cristal à la température t^0.

$\beta_{\perp}$ = le coefficient de dilatation linéaire perpendiculairement à l'axe sénaire entre t_1^0 et t_2^0.

$\beta_{//}$ = le coefficient de dilatation linéaire parallèlement à l'axe sénaire entre t_1^0 et t_2^0.

$\bar{\alpha}$ = le coefficient de dilatation linéaire suivant la moyenne des axes à t^0.

$\bar{\beta}$ = le coefficient de dilatation linéaire suivant la moyenne des axes entre t_0^1 et t_2^0.

TABLEAU I. — *Résultats antérieurs sur la dilatation du graphite.*

Observateur	Variété de carbone étudié	Température ou intervalle de température	Coefficient ($\times 10^{-6}$)	Observations
Fizeau (7 à 9) . . .	Diamant.		1,18	—
	Graphite de Batougol.	40° C	7,86	
Muraoka (10) . . .	Graphite de Sibérie (98 o/o de C; $d = 1,8$).	100° C	3,8	—
	Charbon de cornue.		1,5	
	Charbon d'arc.		0,32	
Monckman (11) . . .	Graphite de Cumberland.	14°-645° C	6,66	—
	Carbone dur.	263°-282° C	14,0	
National Carbon C° (19).	Graphite.	440°-1 720° C	10,0	—
Day et Sosman (16) .	Graphite Acheson.	0°-1 000° C	2,2	—
Backhurst (18) . . .	Graphite naturel.	17°-870° C	26,7	Mesures effectuées aux rayons X.
Hidnert et Sweeny (20).	Graphite Acheson.			La dilatation est plus grande perpendiculairement à la direction des barres que parallèlement à cette direction.
	1) mesuré suivant l'axe d'une tige ;	20°-400° C	2,4	
	2) mesuré perpendiculairement à l'axe de la même tige.	20°-400° C	3,5	
Hidnert (21)	Graphite Acheson coupes longitudinales de tiges de :			Le coefficient de dilatation mesuré suivant l'axe des tiges croît avec le diamètre de ces dernières.
	1/4 inch de diamètre	0°-1 000° C	2,4 à 2,9	
	3 » »	0°-1 000° C		
	1 » »	0°-1 000° C		
Erfling (22) . . .	Graphite orienté.	20°-40° C	6,695	Essai de mesure de $\alpha_{//}$ sur des échantillons orientés.
Nelson et Riley (23) .	Graphite de Ceylan.	15°-800° C	$\alpha_{//}$ (1) = 28,3	Etude aux rayons X.
		0°-150° C	$\alpha_{\perp}$ = 1,5	
		400° C	$\alpha_{\perp}$ = 0	
		600°-800° C	$\alpha_{\perp}$ = 0,9	

(1) Voir p. 10.

La comparaison de la valeur déterminée aux rayons X par Nelson et Riley (23) : $\bar{\alpha} = 8.10^{-6}$ (à 20° C), à la plupart des chiffres indiqués montre que les coefficients expérimentaux sont en général trop faibles. Il est toutefois intéressant de noter que Fizeau (7 à 9), qui fut le premier à mesurer la dilatation du graphite ait donné la valeur ($\bar{\alpha} = 7{,}86.10^{-6}$ à 40° C) la plus proche de la valeur statistique.

Le travail d'Erfling (22) demande un commentaire particulier; employant une méthode optique, il essaya de mesurer $\alpha_{\perp}$ en orientant, par compression, les cristaux de graphite. En dépit de ses précautions, Erfling doit avoir mesuré seulement le coefficient de dilatation suivant la moyenne des axes ($\bar{\alpha}$) : sa valeur de $6{,}695.10^{-6}$ est probablement une valeur faible pour $\bar{\alpha}$; elle est beaucoup trop forte pour être $\alpha_{\perp}$.

Les résultats des mesures effectuées sur le graphite artificiel (Acheson) par Day et Sosman (16), Hidnert (21), Sweeny (20) varient dans des limites encore plus grandes (entre $2{,}2.10^{-6}$ et $5{,}4.10^{-6}$). Ils dépendent du diamètre des tiges, de la direction dans laquelle est découpée l'éprouvette de dilatation. La teneur en cendres et la grosseur des grains de l'échantillon semblent également jouer un rôle important.

L'utilisation des rayons X a permis à Backhurst d'abord (18) puis très récemment à Nelson et Riley, de mesurer jusqu'à 800° C avec une grande précision : $\alpha_{\perp}$ et $\alpha_{//}$ et de mettre ainsi clairement en évidence la grande anisotropie de dilatation du graphite.

Si cette dernière méthode permet de définir de façon très sûre les dimensions de la maille du cristal de graphite et les variations de ces dimensions avec la température, l'emploi des rayons X, dans l'état actuel de la technique, est difficile à haute température, en particulier au-dessus de 1 200° C.

Je me suis donc proposé dans cette première partie de mon travail :

1° De préparer des éprouvettes constituées de paillettes de graphite orientées aussi complètement que possible dans une même direction.

2° De mesurer jusqu'à 2 300° C sur ces éprouvettes les coefficients de dilatation du graphite suivant l'axe sénaire du cristal et perpendiculairement à cet axe.

Comme on le verra les résultats fournis par les rayons X m'ont été précieux pour la détermination à haute température des véritables valeurs des coefficients de dilatation du graphite.

B. — Matières premières

La matière première qui a servi à cette étude est constituée par des paillettes minces de graphite ou « flakes » de 1 à 2 mm² de surface et de 10 à 20 μ d'épaisseur, contenant, avant purification 14 o/o de

cendres. Des essais effectués sur des échantillons préparés avec ces paillettes donnaient des résultats inégaux et au cours du chauffage dans le dilatomètre, les impuretés contenues dans les « flakes » venaient se déposer à la surface de l'échantillon gênant ainsi les visées optiques. J'ai réussi à éliminer ces impuretés en procédant de la façon suivante :

Les paillettes sont d'abord traitées pendant 2 heures par HCl concentré à l'ébullition (traitement renouvelé 2 fois), puis mises à digérer dans une solution très concentrée d'acide fluorhydrique (deux traitements à froid de 48 heures chacun). Au bout de ce temps, les paillettes sont lavées à l'eau distillée, essorées sur filtre et séchées à 120° C.

On obtient ainsi un produit titrant 99,94 o/o de carbone.

J'ai également utilisé dans mes essais des « flakes » de graphite contenant seulement 0,1 o/o d'impuretés, purifiées par traitement basique. Les résultats obtenus avec ces paillettes sont identiques à ceux obtenus avec les paillettes purifiées à l'acide.

C. — Préparation des échantillons

Le procédé de fabrication des éprouvettes repose sur l'agglomération de ces paillettes minces sous une pression dirigée soit perpendiculairement au grand axe de l'éprouvette, soit parallèlement à cet axe.

Dans ces conditions (2) si l'orientation était parfaite, on devrait mesurer :

— dans le premier cas (compression latérale) la dilatation perpendiculaire à l'axe sénaire,

— dans le deuxième cas (compression en bout) la dilatation suivant l'axe sénaire.

1. — *Préparation des échantillons par compression perpendiculaire du grand axe de l'éprouvette.*

Principe. — Comme nous venons de le voir, ces échantillons sont obtenus par compression latérale des paillettes de graphite. Sous l'effet de cette pression, les paillettes, en raison de leur grande surface pour une faible épaisseur s'orientent, forment un empilement imbriqué et l'on doit obtenir une disposition des paillettes à l'inté-

(2) La mesure dilatométrique est faite suivant le grand axe des éprouvettes.

rieur de l'échantillon analogue à celle représentée figure 4 A. L'examen microscopique de coupes longitudinales des échantillons préparés confirme cette hypothèse.

Du point de vue cristallin, le graphite peut être envisagé comme un empilement de feuillets séparés les uns des autres par l'intervalle constant $1/2\,c = 3{,}37$ Å. Dans chaque feuillet, les atomes sont répartis aux sommets d'un réseau d'hexagones. La maille du graphite est alors un prisme orthorhombique de 120°, la distance des atomes dans le plan hexagonal étant de 1,42 Å, c'est-à-dire beaucoup plus petite

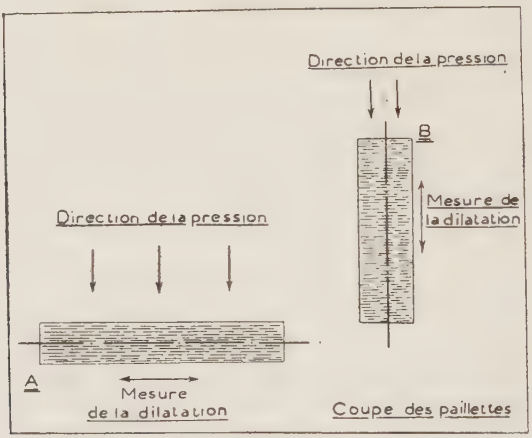

Fig. 4. — Orientation des paillettes de graphite :

A) Dans un échantillon préparé par compression latérale.
B) Dans un échantillon comprimé en bout.

que l'espace entre feuillets : il en résulte que les liaisons entre atomes sont très fortes et qu'il y a au contraire faible cohésion entre les feuillets (clivage facile du graphite).

Cette disposition lamellaire se retrouve dans les paillettes de graphite formées de cristaux développés dans le plan des hexagones selon les deux directions pour lesquelles on observe une forte liaison entre les atomes de carbone. Les axes sénaires des prismes orthorhombiques qui constituent la maille du graphite sont donc perpendiculaires à la surface des paillettes. Par suite, la dilatation mesurée le long du grand axe d'une éprouvette (fig. 4 A) préparée par pression latérale sera bien la dilatation relative à la moyenne des axes binaires du prisme qui constitue la maille, c'est-à-dire α_1 (dilatation perpendiculaire à l'axe sénaire).

Mise en forme. — J'ai utilisé, pour préparer ces échantillons, un moule démontable en acier. Il est constitué de deux plaques rectangulaires (hauteur : 10 cm., largeur : 15) de 2 cm. d'épaisseur.

L'écartement entre ces deux plaques est maintenu par deux entretoises de 1 cm. d'épaisseur (hauteur : 10, largeur : 2,5). L'ensemble est assemblé par boulons.

La partie coulissante qui reçoit la pression d'une presse hydraulique est une plaque d'acier trempé de 1 cm. d'épaisseur (hauteur : 15 cm., largeur : 10 cm.).

Le fond du moule est constitué par une petite plaquette d'acier, de même largeur et de même épaisseur et de 3 cm. de hauteur.

L'ajustage de ces deux dernières pièces doit être particulièrement soigné. Ce moule s'est montré assez robuste pour supporter une pression de 1 500 kg./cm Toutes les parties en contact avec le graphite doivent être maintenues rigoureusement propres et légèrement huilées si l'on veut obtenir une éprouvette homogène.

Agglomérant et préparation du mélange. — L'agglomérant utilisé dans mes essais est le caoutchouc. Il est introduit dans le mélange sous la forme d'une solution benzénique titrée, qui permet de connaître avec précision la proportion de gomme contenue dans les mélanges. D'excellents résultats ont été obtenus avec des teneurs en caoutchouc de l'ordre de 6 à 8/1 000 de la masse totale : la quantité calculée de dissolution est additionnée de 10 à 20 fois son volume de benzène pur, puis on l'ajoute à la masse des paillettes. On mélange soigneusement dans un mortier de verre et on laisse évaporer le solvant à l'air libre pendant 48 heures. On provoque ainsi la formation, sur chaque paillette de graphite, d'une pellicule de caoutchouc très mince qui facilite considérablement l'agglomération. Après ce traitement, les paillettes sont introduites dans le moule et soumises à la compression.

Moulage. — La pression ne doit pas dépasser une certaine limite (1 100 à 1 400 kg./cm^2) au delà de laquelle le mélange (très plastique) s'échappe du moule, sous forme de lames extrêmement minces. Les dimensions des échantillons obtenus sont alors très insuffisantes et l'on risque de mettre rapidement hors d'usage les moules employés. Ce phénomène a lieu même en l'absence d'agglomérant; il semble être dû à la très grande plasticité du graphite particulièrement sous forme de paillettes minces.

Cuisson. — La cuisson demande également certaines précautions. Elle a nécessité la mise au point d'un moule destiné à maintenir les deux faces de l'éprouvette (qui ont subi directement la pression) sous une légère contrainte. On évite ainsi la désagrégation des échantillons pendant l'élévation de température.

L'échantillon, muni de son dispositif de serrage, est entouré par une gaine de graphite de 3 mm. d'épaisseur et de 170 mm. de longueur. L'ensemble est placé dans le tube chauffant d'un four Tammann. Les températures sont mesurées au pyromètre optique. La cuisson est faite à 2 300°-2 400° et sa durée est de l'ordre de 15 minutes.

Les éprouvettes brutes de cuisson (section carrée de 1 cm. de côté) ont une longueur de 10 cm. Pour permettre une mesure précise des allongements, les extrémités des échantillons sont taillées en biseau, par usure à l'aide de papier de verre très fin.

Sur un total d'une vingtaine d'échantillons préparés par cette méthode, six ont été étudiés au dilatomètre.

2. — *Préparation des échantillons par compression parallèle au grand axe de l'éprouvette.*

Principe. — Ces échantillons ont été obtenus par compression en bout dans des moules à âme cylindrique, de diamètre différent; sous l'effet de cette pression dirigée, les paillettes de graphite doivent présenter une orientation des axes sénaires parallèle au grand axe de l'éprouvette et la dilatation observée suivant cet axe doit être la dilatation suivant l'axe sénaire (fig. 4 B).

Mise en forme. — Trois modèles de moules en acier dur ont été utilisés :

Moule A : hauteur : 150 mm.; diamètre intérieur : 10 mm.
Moule B : » : 150 mm.; » » : 15 mm.
Moule C : » : 150 mm.; » » : 32 mm.

Sauf dans le cas de mélanges avec du caoutchouc, les paillettes sont introduites dans les moules d'une hauteur d'une vingtaine de centimètres. Cette opération a pour but de provoquer l'orientation par gravité des paillettes qui se trouvent ainsi placées naturellement dans leur position définitive. Le poids de graphite introduit est calculé pour obtenir une baguette de dimensions données. La pression d'une presse hydraulique est transmise à la masse par un piston en acier trempé. Le fond du moule est constitué par un petit cylindre de même diamètre que le piston et de 3 mm. de hauteur; le piston et le fond amovible qui est expulsé hors du démoulage doivent être parfaitement ajustés. Toutes les parties en contact avec le graphite doivent être soigneusement huilées pour éviter l'adhérence et faciliter le démoulage.

La pression utilisée est variable suivant le diamètre des échantillons à obtenir.

Echantillons de 10 mm. de diamètre. — Les premiers essais ont été faits avec un moule de 10 mm. de diamètre. Les paillettes étaient introduites après avoir été mélangées à une faible quantité de caoutchouc : 4/1 000 à 8/1 000 de la masse de graphite.

La pression de moulage variait entre 4 450 et 11 000 kg./cm^2 (cette dernière pression représente un maximum au delà duquel on observe le phénomène de filage des paillettes de graphite déjà mentionné, malgré l'ajustage aussi parfait que possible du moule).

J'ai obtenu aussi des échantillons de différentes longueurs :

a) *Echantillon de 2 cm. de hauteur.* — L'orientation des cristaux est bonne dans ces échantillons, l'effet de laminage, dû aux parois du moule, se faisant peu sentir. D'autre part, étant donné la faible quantité de mélange graphite-caoutchouc nécessaire, il n'est pas indispensable de tasser le mélange dans le moule (pour permettre la mise en place du piston mobile), opération qui peut amener, si elle n'est pas faite convenablement, des perturbations dans l'orientation et même la supprimer.

Cuisson. — La cuisson doit se faire sous pression pour éviter le décollement des paillettes; la pièce à cuire est introduite dans un moule de cuisson. Ce moule est fermé à sa partie inférieure par un bouchon amovible en graphite. A la partie supérieure pénètre la tige du piston presseur. La tête de ce piston supporte une masse variable suivant les expériences. L'ensemble est logé à l'intérieur de l'électrode d'un four Tammann. La température est mesurée au pyromètre optique : de très bons résultats ont été obtenus avec une pression de 3 kg. par centimètre carré. La température atteinte était de 2 500° C.

b) *Echantillons de plus de 2 cm.* — Après la mise au point du mode de cuisson sous pression sur ces petits échantillons, j'ai cherché à obtenir, en vue d'une étude dilatométrique, des baguettes de 8 cm. de hauteur. L'opération présente de très grandes difficultés.

L'obtention par moulage en une seule opération s'est révélée impossible. Pour des longueurs aussi importantes, l'effet de laminage, dû aux parois du moule, provoque la désorientation partielle ou même complète des paillettes, jusqu'au centre de l'échantillon.

J'ai essayé également un moulage en plusieurs opérations. On introduit dans le moule le graphite nécessaire en 4 fois, en faisant agir la pression après chaque remplissage. L'échantillon ainsi obtenu de 8 cm. de longueur, cuit et démoulé, présentait une grande fragilité et une orientation très irrégulière, son coefficient de dilatation entre 0° et 1 000° était de : 12.10^{-6}.

Par collage à la cuisson de petits échantillons, des essais ont été faits avec du caoutchouc mais les baguettes n'offrent aucune solidité après cuisson.

Echantillons de 15 mm. de diamètre. — Devant les échecs obtenus dans la préparation d'éprouvettes de faible diamètre et d'assez grande longueur, j'ai employé un nouveau moule de 15 mm. d'alésage, tout en ramenant la longueur des échantillons à 50 mm. au maximum. Les baguettes sont préparées à partir de paillettes à 99,9 o/o de C comme précédemment, mais sans y ajouter d'agglomérant. La pression de moulage est de 10 000 kg./cm^2. Après cuisson à 2 800° C, pendant 2 heures, les échantillons sont assez solides et se laissent travailler pour obtenir les surfaces de références nécessaires à l'étude dilatométrique.

Les premières éprouvettes de 15 mm. de diamètre ont été réalisées en laissant tomber les paillettes dans le moule d'une hauteur de 20 cm., la quantité de graphite étant introduite en une seule opération, *sans tassement intermédiaire*. Le piston mobile est mis en place et on fait agir la pression ; on peut alors considérer deux périodes :

1. *Tassement.* — Le piston glisse à l'intérieur du moule en tassant les paillettes sous faible pression. La course du piston pendant cette première période étant assez grande, les paillettes qui se trouvent au voisinage des parois du moule ont tendance à s'orienter parallèlement à ces parois. Il se produit alors une désorientation qui de proche en proche peut gagner le centre même de l'échantillon, ce phénomène se traduit par l'apparition d'un cône de pression caractéristique que l'on peut étudier sur des coupes effectuées à différentes hauteurs.

2. *Moulage proprement dit.* — Les premiers effets se trouvent accentués au cours de cette deuxième période.

Il est donc nécessaire d'éviter autant que possible ce tassement. De bons résultats ont été obtenus en introduisant le graphite par petites fractions et en tassant le mélange (entre chaque remplissage) avec une tige d'acier *de même diamètre* que celui du piston. Dès lors, la course de ce dernier est beaucoup moins grande et les échantillons préparés de cette manière présentent une orientation meilleure (comparer les résultats obtenus sur les échantillons A et F groupés dans le tableau III).

Il est très important de noter que le tassement des cristaux dans le moule doit se faire avec une tige d'acier de même diamètre que celui du piston. En effet, si l'on tasse les cristaux avec une tige quelconque, il se produit une désorientation partielle qui ne fait que s'accentuer pendant le moulage (voir tableau III, échantillon $H_{//}$).

Echantillons de 32 mm. de diamètre. — Ces échantillons ont été réalisés dans un moule de 32 mm. de diamètre et taillés ensuite aux dimensions voulues. L'échantillon H_1 présentait une orientation défectueuse due au tassement par une tige de quelques millimètres de diamètre. L'échantillon I_1, au contraire, préparé suivant la méthode indiquée plus haut, présentait à l'examen des coupes de l'échantillon une orientation des paillettes régulière (sa longueur était ainsi de 60 mm.).

D. — Résultats de l'étude dilatométrique

1. — *Dilatation perpendiculaire à l'axe sénaire.*

Cette dilatation a été mesurée sur les échantillons préparés par compression latérale. Les valeurs de ce coefficient (β_1) sont groupées dans le tableau II. On constate une dilatation très faible dans cette direction ($1{,}42.10^{-6}$ entre 0° et 1 000° C pour l'échantillon E_1).

Action des paillettes désorientées. — La comparaison des coefficients des échantillons B_1 (quelques paillettes désorientées), D_1 (présentant une bonne orientation des paillettes) et E_1 (très bien orienté) met en évidence les effets sur le coefficient de dilatation (qui entre 0° et 1 000° C varie pour ces échantillons de $2{,}0.10^{-6}$ à $1{,}46.10^{-6}$) de la plus légère désorientation.

Action des impuretés. — Le coefficient de dilatation de l'échantillon A_1 préparé à partir de paillettes impures (14 o/o d'impuretés) est plus élevé ($1{,}55.10^{-6}$ entre 0° et 1 000° C) que celui de E_1, obtenu à partir de paillettes pures ($1{,}42.10^{-6}$ entre 0° et 1 000° C). On constate d'ailleurs pour A_1 une diminution du coefficient après plusieurs cycles de chauffe causée sans doute par l'élimination progressive des impuretés à haute température.

Le procédé de purification n'influe pas sur le coefficient de dilatation des échantillons (cf. résultats obtenus sur les échantillons D_1 et F_1).

Variation du coefficient de dilatation avec la température. — La courbe de la figure 5 représente la moyenne des mesures effectuées sur C_1, D_1, E_1, F_1. Le coefficient β croît régulièrement de 0° à 2 300° C. Les différences observées entre l'échauffement et le refroidissement sont très faibles. Pratiquement, on peut considérer que la longueur de l'éprouvette reste invariable après plusieurs cycles de chauffage et de refroidissement.

TABLEAU II. — *Dilatation perpendiculaire à l'axe sénaire du cristal de graphite.*

Echantillons	Nature des paillettes	Contrôle de l'orientation sur une coupe de l'échantillon	N° de l'essai (*a*)	Coefficient de dilatation $\beta_1 \times 10^{-6}$ entre : 0-500° C	0-1 000° C	0-1 500° C	0-2 000° C	0-2 300° C
A_1	Cristaux impurs	Très bonne orientation.	1	1,0	1,55	1,93	2,2	—
			1	1,0	1,52	1,4	2,2	—
			2 ↗	1,0	1,4	1,7	1,9	—
			3 ↗	0,97	1,38	1,63	1,8	—
			4 (*b*)	0,93	1,36	1,6	—	—
B_1	Cristaux impurs	Défaut d'orientation	1 ↗	1,32	2,0	—	—	—
C_1	Cristaux purifiés par traitement à l'acide	Bonne orientation.	1 ↗	1,1	1,68	1,96	2,14	2,2
			2 ↗	1,0	1,60	1,87	2,0	2,15
D_1	*Id.*	*Id.*	1 ↗	0,96	1,7	2,0	2,26	2,5
			1 ↙	0,92	1,68	1,97	2,25	2,5
E_1	*Id.*	Très bonne orientation.	1 ↗	0,86	1,46	—	—	—
			2 ↗	0,8	1,42	1,75	2,0	2,17
F_1	Cristaux purifiés à la soude	Bonne orientation.	1 ↗	1,1	1,8	2,16	2,42	—
			2 ↗	1,16	1,6	2,0	2,25	—
			3 ↗	1,1	1,7	2,06	2,32	—
Résultat moyen			↗	1,1	1,6	2,0	2,3	2,4
			↙	1,0	1,4	1,95	2,12	2,4

(*a*) ↗ montée en température; ↙ refroidissement.
(*b*) Après chauffage à 2 000° C pendant 30 minutes en courant d'azote (au four Tammann).

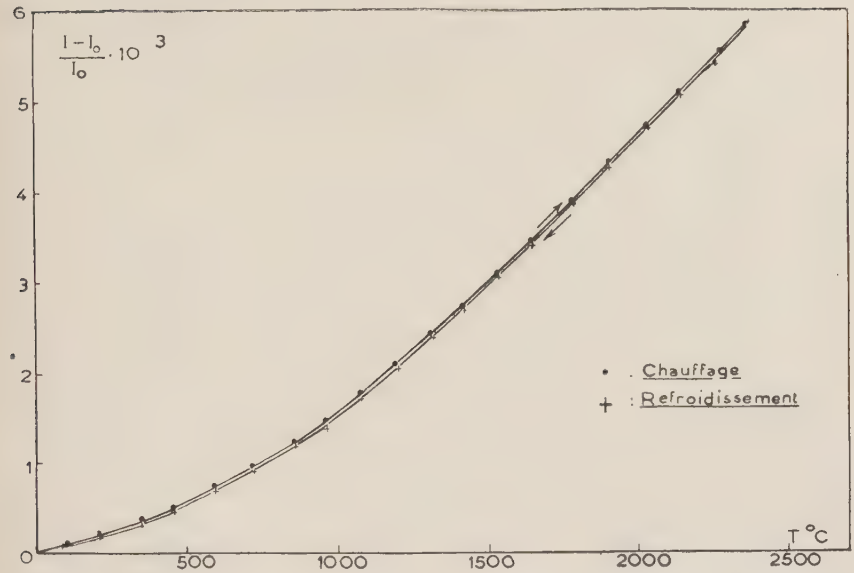

Fig. 5. — Dilatation perpendiculaire à l'axe sénaire. Résultat moyen.

2. — *Dilatation parallèle à l'axe sénaire du cristal de graphite.*

Les résultats obtenus sur les éprouvettes préparées par compression en bout (tableau III) montrent que le coefficient de dilatation est beaucoup plus élevé suivant l'axe sénaire que perpendiculairement à cet axe.

Désorientation des paillettes. — Les effets de désorientation produits par les parois des moules cylindriques utilisés se traduisent par une variation très importante de β avec le diamètre du moule. Les valeurs mesurées entre 0° et 1 000° C varient en effet de 12.10^{-6} (échantillon de 10 mm. de diamètre) à $18{,}9.10^{-6}$ (échantillon de 32 mm. de diamètre). La méthode de préparation comportant un tassement intermédiaire a permis de réduire ces effets de désorientation au minimum.

Variation du coefficient avec la température. — La courbe de la figure 6 (résultats moyens) montre que le coefficient mesuré suivant l'axe sénaire croît également avec la température.

TABLEAU III. — *Dilatation parallèle à l'axe sénaire du cristal de graphite.*

Échantillons	Diamètre	Nature des paillettes	Contrôle de l'orientation sur coupe de l'échantillon	N° de l'essai (*a*)	Coefficients de dilatation $\beta_{//}$ 10^{-6} entre : 0-500° C	0-1 000° C	0-1 500° C	0-2 000° C	0-2 300° C
—	10 mm.	Purifiées à la soude	Irrégulière	1 ↗	11,6	12,0	12,8	—	—
$A_{//}$	15 mm.	*Id.*	*Id.*	1 ↗	14,6	15,0	16,2	—	—
				2 ↗	14,8	15,5	16,5	17,7	18,4
$E_{//}$	*Id.*	*Id.*	Bonne	1 ↗	17,2	19,2	20,6	22,5	23,7
$F_{//}$	*Id.*	*Id.*	*Id.*	1 ↗	17,2	19,1	20,5	22,1	23,4
				1 ↙	16,0	17,8	19,5	21,3	23,4
$H_{//}$	32 mm.	*Id.*	Mauvaise	1 ↗	10,8	12,0	13,2	—	—
$I_{//}$	*Id.*	*Id*	Bonne	1 ↗	18,4	18,9	20,3	21,6	—
Résultat moyen				↗	17,2	18,8	20,6	22,4	23,4
				↙	16,4	18,2	19,9	22,3	23,4

(*a*) ↗ chauffage ; ↙ refroidissement.

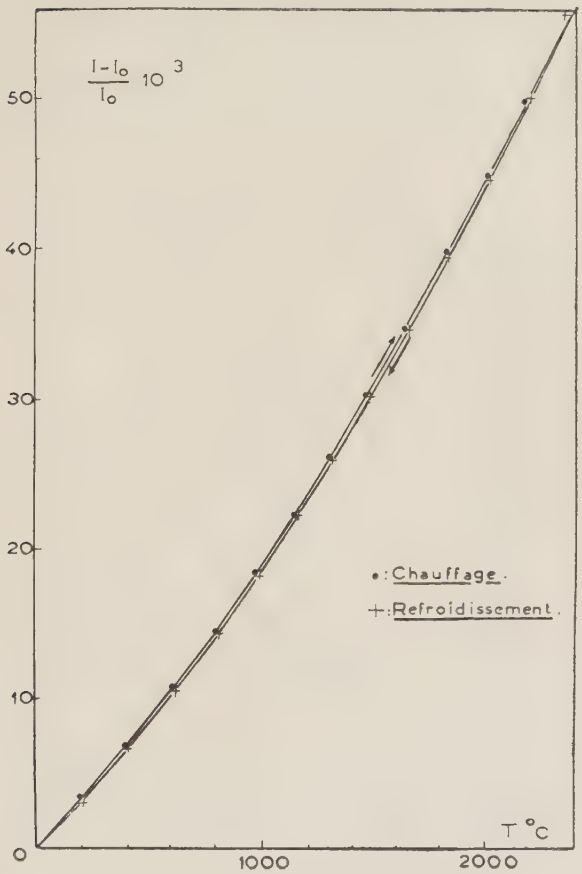

Fig. 6. — Courbe de dilatation parallèle à l'axe sénaire du cristal de graphite. Résultat moyen.

E. — Interprétation des résultats

Comparaison des coefficients de dilatation suivant les axes. — Le procédé de fabrication décrit ci-dessus m'a permis de préparer des éprouvettes de graphite orientées sur lesquelles il a été possible de mesurer, entre 0° et 2 300° C, c'est-à-dire dans un domaine de température encore inexploré, la dilatation du graphite suivant l'axe sénaire du cristal et perpendiculairement à cet axe.

Les résultats des essais (courbes I et II de la figure 7 et tableau IV) mettent en évidence la très forte anisotropie de dilatation du graphite.

Parallèlement à l'axe sénaire, le coefficient moyen entre 0° et 2 300° est de $23{,}4.10^{-6}$. Les allongements (moyenne des échantillons) sont donnés par la formule :

$$\frac{Dl}{l} = 15{,}3.10^{-6}t + 3{,}5.10^{-9}t^2 \text{ (courbe I, fig. 7).}$$

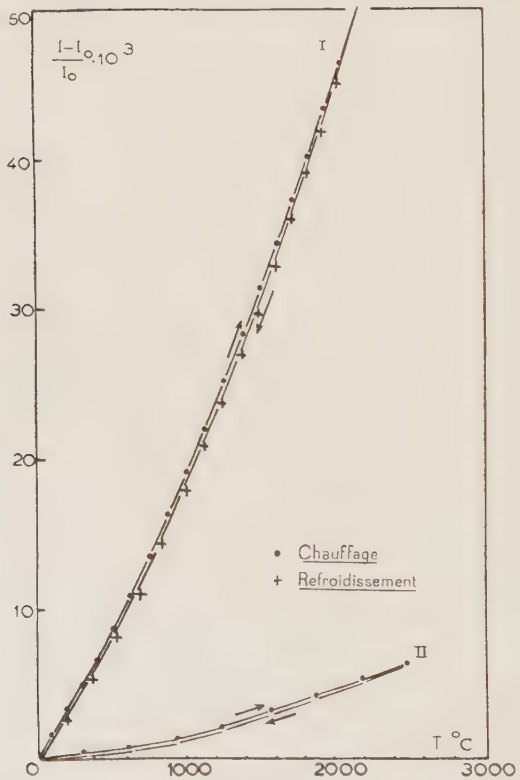

Fig. 7. — Comparaison des courbes de dilatation du graphite.
I) Suivant l'axe sénaire du cristal.
II) Perpendiculairement à cet axe.

Perpendiculairement à cet axe, le coefficient moyen (entre 0° et 2 300° C) n'est plus que de : $2{,}5.10^{-6}$. Les allongements sont donnés par la formule :

$$\frac{Dl}{l} = 0{,}7.10^{-6}t + 0{,}8.10^{-9}t^2 \text{ (courbe II, fig. 7).}$$

TABLEAU IV

Comparaison des coefficients de dilatation β et β_1 du cristal de graphite.

Direction suivant laquelle la dilatation est observée	Courbe	Observation pendant	Coefficient de dilatation $\times 10^{-6}$ entre				
			0-500° C	0-1 000° C	0-1 500° C	0-2 000° C	0-2 300° C
Parallèlement à l'axe sénaire β . .	I Fig. 7	Chauffage	17,2	18,8	20,6	22,4	23,4
		Refroidissement	16,4	18,2	20,1	22,3	23,4
Perpendiculairement à l'axe sénaire β_1	II Fig. 7	Chauffage	1,3	1,6	2,0	2,3	2,5
		Refroidissement	1,0	1,4	1,95	2,12	2,5
Rapport des dilatations : $\frac{\beta_{//}}{\beta_1}$ . .	—	Chauffage	13,2	11,8	10,3	9,8	9,5

L'écart trouvé entre les deux coefficients, très supérieur à celui que l'on peut observer sur les graphites industriels, est néanmoins inférieur à celui déterminé par Nelson et Riley (étude aux rayons X) sur un monocristal de graphite : entre 15° et 800° C (température limite de leur étude), ces auteurs ont trouvé en effet pour $\beta_{//}$: $28{,}3.10^{-6}$. Entre ces mêmes limites de température, mes résultats indiquent : $19{,}0.10^{-6}$, coefficient maximum mesuré sur l'échantillon $E_{//}$.

Pourcentage de paillettes désorientées. — S'il n'intervient pas d'actions intercristallines qui modifient à l'échelle microscopique l'aspect du phénomène, il subsisterait donc dans mes échantillons une certaine désorientation.

En prenant pour base les coefficients de Nelson et Riley (tableau I) le calcul indique :

1) pour les éprouvettes préparées par compression parallèle au grand axe, un pourcentage de paillettes bien orientées, de 68 o/o (calcul effectué sur $E_{//}$) ;

2) pour les éprouvettes préparées par compression perpendiculaire un pourcentage de 97 o/o (calcul effectué sur $C_{\perp}$).

Ces désorientations, très sensibles dans le premier cas, sont dues, comme je l'ai déjà indiqué, aux parois des moules cylindriques employés. Par contre, le pourcentage de paillettes désorientées, contenues dans les échantillons préparés par compression perpendiculaire (mesure de $\beta_{\perp}$) est très faible, les parois du moule ne pouvant pas, dans ce cas, perturber sensiblement l'orientation générale des cristaux.

Si je n'ai pas noté la contraction indiquée pour $\beta_{\perp}$ entre 0° et 400° C, le coefficient trouvé ($1{,}42.10^{-6}$ entre 0° et 1 000° C pour l'échantillon $E_{\perp}$) est voisin de celui mesuré aux rayons X perpendiculairement à l'axe sénaire ($0{,}9.10^{-6}$ de 600° à 800° C).

Ce phénomène d'orientation particulière des cristaux de graphite, au voisinage des parois du moule, permet d'expliquer, tout au moins en partie, les différences observées par Hidnert et Sweeny (20 et 21) dans la mesure du coefficient de dilatation d'électrodes de graphite artificiel du type Acheson : les valeurs rapportées par ces auteurs (tableau I) varient en effet avec le diamètre des électrodes et la direction suivant laquelle est découpée l'éprouvette d'étude dans la pièce. La préparation de celles-ci comporte en effet un passage dans une filière. Au cours de cette opération, les cristaux situés à la périphérie ont tendance à s'orienter parallèlement aux parois de la filière employée. Si le diamètre de l'électrode est faible, ces effets peuvent se faire sentir profondément : la proportion de cristaux, dont l'axe sénaire se trouve orienté dans une direction perpendiculaire au grand axe de la pièce, sera donc grande et, par suite, le coefficient de dilatation longitudinalement sera plus faible que celui d'une pièce de fort

diamètre, beaucoup moins affectée par ce phénomène. De même, la dilatation transversale devra être plus grande que la dilatation longitudinale et ceci d'autant plus que le diamètre de l'électrode envisagée sera plus faible.

Tous ces faits ont été observés par Hidnert et Sweeny et les considérations précédentes en fournissent une explication simple.

Extrapolation à très haute température des coefficients de dilatation vrais du graphite. — En tenant compte des pourcentages de paillettes désorientées indiqués ci-dessus, j'ai essayé de déterminer à très haute température les coefficients de dilatation vrais de graphite, suivant ses axes de symétrie, en prenant pour base les mesures effectuées à haute température sur les éprouvettes $E_{//}$ et $C_{\perp}$.

1) *Coefficient de dilatation parallèle à l'axe sénaire.* — Le coefficient de dilatation mesuré sur $E_{//}$ est de $23{,}7.10^{-6}$ entre 0° et 2300° et le pourcentage de paillettes bien orientées 68 o/o. Le coefficient de dilatation vrai suivant l'axe sénaire serait donc de : $35{,}3.10^{-6}$ entre 0° et 2300° C.

L'équation théorique (valable à très haute température seulement) établie (d'après la théorie de Gruneisen et Goens) par Riley :

$$\alpha_{//} \# 15.10^{-6} + 1.10^{-8}\,T$$

indique : 38.10^{-6} comme valeur de ce coefficient (entre les mêmes limites de température). Etant donné l'approximation de ces calculs on peut donc admettre que ces deux résultats concordent de façon satisfaisante.

2) *Coefficient de dilatation perpendiculaire à l'axe sénaire.* — D'après les calculs effectués avec les valeurs mesurées sur $C_{\perp}$, le coefficient de dilatation vrai, perpendiculairement à l'axe sénaire, serait de : 2.10^{-6} entre 0° et 2300° C.

L'équation thermodynamique (valable au-dessus de 1 700° C) calculée par Riley :

$$\alpha_{\perp} \# 1{,}5.10^{-6} + \text{Cte}$$

montre que ce coefficient doit être constant à haute température, sa valeur étant de $1{,}5.10^{-6}$, la valeur que j'ai déterminée : $2{,}0.10^{-6}$ est assez voisine de celle indiquée par la théorie. Cependant, mes résultats indiquent une augmentation régulière de $\beta_{\perp}$ avec la température et, par suite, ne concordent pas dans ce sens avec ceux de D. P. Riley. Ce désaccord s'explique facilement, par la présence, dans l'échantillon $C_{\perp}$, d'une faible quantité (3 o/o) de paillettes désorientées dont la dilatation croissante avec la température s'ajoute à la dilatation constante des paillettes bien orientées et provoque ainsi une faible augmentation de $\beta_{\perp}$ en fonction de $t°$.

En résumé, dans un domaine de température plus étendu, ce travail confirme, avec les restrictions que nous avons mentionnées, les résultats de l'étude de Nelson et Riley, limitées à 800° C. Le procédé de fabrication mis au point représente un progrès notable sur celui de H. D. Erfling (22) qui le premier essaya de mesurer $\alpha_{\perp}$ sur des échantillons orientés, mais ne parvint qu'à déterminer une valeur approchée du coefficient de dilatation suivant la moyenne des axes du cristal.

Ces résultats sont à rapprocher (6) de la très grande anisotropie magnétique du graphite pur et cristallisé : des échantillons, dont la pureté avait été spécialement étudiée par M. Trombe, indiquent une énorme différence entre les coefficients mesurés suivant l'axe principal et suivant les axes binaires.

CHAPITRE III

DILATATION DE LA ZIRCONE PURE ET DES MÉLANGES DE ZIRCONE AVEC LA MAGNÉSIE, LA CHAUX, LA GLUCINE ET L'OXYDE DE CÉRIUM

A. — Formes cristallines de la zircone

La zircone présente, comme matériel réfractaire, des avantages très importants :

— Haut point de fusion (2680° C ± 20°) ([3]).

— Bonne résistance à l'action réductrice des gaz et de nombreux éléments (hydrogène en particulier). Une tenue moyenne vis-à-vis du carbone.

— Une bonne résistance également à certains produits basiques (lessive de soude, de potasse, etc.) et aux produits acides (HCl, NO_3H, etc.) ainsi qu'à de nombreux sels.

Enfin, la zircone est un élément assez répandu (0,02 à 0,03 o/o de l'écorce terrestre). On la rencontre à l'état naturel sous forme de Baddeleyite (gisements du Brésil, de l'île de Ceylan), sous forme de mélange d'oxyde avec SiO_2, TiO_2, Fe_2O_3, etc. (Favas, Zirkite du Brésil). Les autres sources très importantes de zircone sont : le zircon, le malacon et les silico-zirconates.

Tous ces avantages feraient de cet oxyde un produit réfractaire de choix s'il ne subissait, au cours de son échauffement, plusieurs transformations allotropiques avec variation de volume.

De nombreux travaux effectués depuis 1920 (1, 3, 24 à 31, 32, 35, 37, 44, 45, 51, 54, 57, 58) il ressort que la zircone pure à l'état anhydre présente trois variétés cristallines, certaines d'entre elles se transformant les unes dans les autres d'une façon réversible. L'existence d'une zircone vitreuse, obtenue par chauffage de la zircone au-dessus de son point de fusion, a été signalée par M. Cohn (45). Toutefois, aucun des essais ultérieurs n'a permis de la reproduire.

La variété cristalline, stable à froid, est la variété monoclinique, dite zircone « C » (zircone naturelle).

([3]) D'après D. Kirby (*Metallurgia*, 1944, **30**, 65) la zircone serait utilisable jusqu'à 2 400° C.

Aux températures élevées, d'autres formes cristallines deviennent stables. Ce sont les variétés :

« B » : quadratique (stable au-dessus de 1 000° C).

« A » : rhomboédrique, obtenue par chauffage prolongé de la variété « B » au-dessus de 1 900° C.

Cependant les formes stables à haute température peuvent exister aux basses températures en état théoriquement instable, mais pratiquement métastable (tableau V).

TABLEAU V

Formes cristallines de la zircone pure.

Température °C	Zircone monoclinique Type C	Zircone quadratique type « B »	Zircone rhomboédrique Type A
0°			Zircone « A_1 » métastable
		Par trempe brusque on peut conserver la zircone « B » sous une forme métastable mais « B » → « C » par chauffage ou broyage. On peut obtenir également la zircone « B » sous une forme métastable par chauffage entre 500° et 600° ou 650° C de certains sels de la zircone.	
625° C	*Zone de stabilité de la zircone « C »*		= Transformation = $A_2 \rightarrow A_1$
		Par refroidissement lent on peut obtenir la zircone « B » métastable jusqu'à 850° C.	
1 000° C	Zone de température de l'inversion « C » ⇄ « B »		Zircone « A_2 » métastable (au refroidissement de la zircone « A_2 » ne redonne plus les formes « C » ou « B »).
1 100° C		*Zone de stabilité de la zircone « B »*	
1 900° C			*Zone de stabilité de la zircone A_2*
2 680° C	Zircone « vitreuse » de W. M. Cohn		

Le polymorphisme de la zircone est plus poussé encore : en plus de ces trois espèces cristallines certaines, la variété « A » peut exister sous deux formes différentes « A » 1 et « A » 2, chacune d'elles étant stable dans un domaine particulier de température.

Enfin, certains chercheurs ont signalé une variété de zircone cubique (24, 25, 30). Il semble cependant que la zircone ne présente pas cette variété lorsqu'elle est parfaitement pure, mais seulement en présence de certains oxydes étrangers. Disons tout de suite que cette « zircone cubique » ou mieux, ces solutions solides d'oxydes dans la zircone, qui cristallisent dans le système cubique à faces centrées (type fluorine) jouent un rôle extrêmement important dans la stabilisation des formes réfractaires préparées à partir de zircone.

B. — Transformation de la zircone

L'étude aux rayons X de la zircone pure montre qu'à environ 1 100° C la zircone subit un changement réversible de modification : de monoclinique à froid, la structure cristalline devient quadratique. L'étude dilatométrique du phénomène montre que cette transformation s'accompagne d'un très fort changement de volume (contraction pendant le chauffage) qui est la cause principale des ruptures des objets réfractaires de zircone.

Des recherches, en vue d'obtenir une zircone stable, dans un domaine de température compatible avec les besoins industriels, ont été entreprises et déjà de bons résultats peuvent être obtenus en ajoutant à la zircone pure de faibles quantités de certains oxydes. Le principe de la stabilisation serait le suivant :

Lorsqu'on chauffe de la zircone, préalablement additionnée de faibles quantités d'oxydes réfractaires à structure cubique, il y a tout d'abord à 1 000° C la transformation réversible de la variété « C » monoclinique dans la variété B quadratique (« C » → « B ») et à partir d'une certaine température variant de 1 500° C à 1 800° C mise en solution solide.

Ces solutions solides, *dont la nature n'est pas parfaitement connue*, restent stables au refroidissement et cristallisent dans le système cubique du type fluorine. Pour des proportions d'oxydes convenablement choises et une température de cuisson déterminée les mélanges zircone-oxyde, refroidis, ne contiennent plus trace de zircone monoclinique. D'après O. Ruff et F. Ebert (32) il s'agirait de cristaux mixtes formés par la zircone avec certaines zirconates cubiques ($3ZrO_2$, 2MgO, par exemple), ce dernier sel imposant sa structure. Toutefois, l'existence de ce composé a été niée par certains auteurs (H. V. Wartenberg et H. Werth (34)). Il semble donc s'agir d'une simple distorsion de la maille quadratique de la zircone sous

l'influence de certains ions métalliques susceptibles de pénétrer dans le réseau. L'étude dilatométrique de ces mélanges (1-44-58) (limitée, d'ailleurs, en température à 1 600° C et à quelques mélanges frittés) qui au point de vue industriel est la plus intéressante, montre que jusqu'à cette température la courbe de dilatation ne présente plus aucun changement anormal dû à une transformation cristalline à 1 000° C.

D'après les travaux de O. Ruff et F. Ebert en 1929 (32) qui ont servi de base aux recherches ultérieures, seuls des oxydes très réfractaires, possédant une structure cubique, peuvent être envisagés et parmi ces oxydes sont seuls susceptibles de donner des solutions solides et, par suite, d'exercer une action stabilisante, ceux dont le rayon de l'ion métallique engagé est voisin de celui de l'ion zirconium (Zr ++++).

Les principaux oxydes qui peuvent répondre à ces conditions sont classés comme suit :

Tableau VI

Oxyde	Ion	Rayon ionique (Å)	Oxyde	Ion	Rayon ionique (Å)
SiO_2	Si++++	0,40	CaO	Ca++	1,06-1,05
MgO	Mg++	0,78-0,75	ThO_2	Th+++	1,10
SC_2O_3	Sc+++	0,83	La_2O_3	La+++	1,22
ZrO_2	Zr+++	0,80	SrO	Sr++	1,27
CeO_2	Ce++++	1,01-1,01	BaO	Ba++	1,43
Y_2O_3	Y+++	1,06-0,95	FeO	Fe++	0,83

Tous ces corps furent successivement essayés par O. Ruff et F. Ebert; après cuisson à 1 750° C pendant 60 à 90 minutes, les échantillons étaient étudiés avec une camera à rayons X, en vue de déceler la formation d'un composé à structure cubique stable. D'après ces travaux, seuls les oxydes suivants peuvent donner de tels composés avec la zircone :

$$CaO,\ Y_2O_3,\ Sc_2O_3,\ MgO \text{ et } CeO_2.$$

Pour les autres oxydes, d'après O. Ruff et F. Ebert, la différence entre le rayon ionique du métal et celui de l'ion zirconium serait trop grande pour qu'il y ait formation de solutions solides.

L'étude dilatométrique de ces mélanges n'a été entreprise que récemment, d'abord par F. Gambey et G. Chaudron en 1934 (44) pour les mélanges :

$$ZrO_2 — MgO,\ ZrO_2 — CeO_2,\ ZrO_2 — CaO$$

jusqu'à 1 200° C seulement (dilatomètre Chévenard). Un travail plus complet sur ces mélanges a été présenté en 1945 par R. F. Geller et P. J. Yavorsky (1) : la dilatation de divers mélanges était mesurée au moyen d'un dilatomètre à tige-poussoir de corundum permettant d'effectuer des mesures jusqu'à 1 600° C. Enfin, très récemment, C. E. Curtiss (58) a étudié jusqu'à 1 200° C un grand nombre de mélanges. Le tableau VII groupe les conclusions de ces auteurs pour un certain nombre d'oxydes essayés.

On constate que, s'il existe un certain accord sur la nature des oxydes qui provoquent cette stabilisation, les pourcentages minima d'oxyde à ajouter à la zircone varient, dans d'assez grandes proportions, d'un auteur à un autre, en particulier dans le cas de la magnésie et de l'oxyde de cérium. Ces désaccords semblent être dus à des températures de cuisson des mélanges *insuffisantes* ou bien à des durées de cuisson trop courtes : une fraction seulement de l'oxyde stabilisateur présent dans le mélange, entrerait en solution dans la zircone : dans le cas d'un mélange à faible teneur en oxyde, cette fraction serait insuffisante pour obtenir l'effet cherché. Ajoutons également que la grosseur des grains des constituants du mélange doit jouer *ici*, comme d'ailleurs dans toutes les réactions à l'état solide, qui sont essentiellement des réactions de surface, un rôle prépondérant.

Il m'a semblé intéressant d'étudier, par une méthode dilatométrique, l'action, dans des mélanges de zircone *cuits à très haute température*, *ou mieux fondus* (afin de dissoudre la totalité de l'oxyde stabilisateur présent), de faibles quantités de magnésie, de chaux, de glucine ou d'oxyde de cérium.

L'étude dilatométrique, à très haute température (2 000° C) de ces mélanges représente en outre un progrès notable sur les travaux précédents, limités généralement à 1 200° C.

C. — Résultats obtenus

I. — *Zircone pure.*

Résultats antérieurs. — Les courbes de dilatation de la zircone présentent de nombreuses irrégularités dues aux changements de structure cristalline de cet oxyde avec la température.

La forme monoclinique de la zircone (variété « C ») cesse de se dilater vers 1 000°-1 100° C puis commence à se contracter, en raison de la naissance de la forme quadratique plus dense. Si la zircone est alors refroidie à partir de 1 500° C elle se contracte encore en raison de la continuation ralentie de la transformation. Aux environs de 950° C le refroidissement produit une dilatation causée par la forma-

TABLEAU VII. — *Stabilisation de la zircone. Résultats antérieurs.*

Oxyde essayé	Résultats d'après : O. Ruff et F. Ebert	F. Gambey et G. Chaudron	R. F. Geller et P. J. Yavorsky	C. E. Curtiss
MgO	Stabilisation sous forme d'une solution solide cubique à partir de 4 mol. o/o (1,36 o/o en poids); cuisson à 1900° C	Stabilisation à partir de 5 mol. o/o (2 o/o en poids). Cuisson à 1 900° C.	Ces auteurs observent encore les effets de la transformation de la zircone avec 8 et 15 o/o en poids de magnésie. Cuisson à 1 750° C.	La stabilisation commence à 14 mol o/o; cuisson à 1 927° C. Le mélange à 7 mol. o/o présente de fortes irrégularités de dilatation.
CaO	Stabilisation à partir de 5 mol. o/o. Cuisson à 1 900° C.	Le mélange étudié contenant 10 mol. o/o de CaO (cuit à 1800°) ne présente plus la transformation de la ZrO_2.	Stabilisation obtenue à partir de 5 o/o en poids (cuisson à 1 700° C). Le mélange à 4 o/o de CaO en poids (cuit à 1 850° C) présente encore certaines irrégularités de dilatation.	On n'obtient la stabilisation qu'à partir de 19,8 mol. o/o de CaO (cuisson à 1 927°). Le mélange à 5 mol. o/o présente de très fortes irrégularités.
GlO	Non essayé.	Non essayé.	Non essayé.	Pas de stabilisation même avec 30 mol. o/o de glucine dans le mélange.
CeO_2	Stabilisation à partir de 5 mol. o/o.	Un mélange contenant 10 mol. o/o de CeO_2 (cuit à 1 700° C) ne présente plus d'irrégularités.	Le mélange étudié (à 11,2 mol. o/o ou 15 o/o en poids) présente une forte transformation.	Même constatation que Geller et Yavorsky. On obtient la stabilisation à partir de 25,9 mol o/o de CeO_2 (cuisson à 1 927° C).

tion de la variété monoclinique. Au-dessous de 500° C la transformation s'arrête même s'il y a encore de la zircone quadratique. Cette dernière est alors métastable. Le mélange se contracte quand la température diminue et a finalement un volume inférieur à celui de l'échantillon initial.

Cette dilatation est caractéristique d'une zircone recuite entre 1 000° et 1 900° C. Au-dessus de 1 900° C, le phénomène prend un aspect différent, on constate sur la courbe de dilatation de nouvelles irrégularités ainsi qu'une augmentation importante du coefficient de dilatation variable d'ailleurs avec la durée de cuisson des échantillons ; c'est pourquoi la diversité des résultats obtenus par divers auteurs (26, 27, 40, 41) peut être attribuée à un passé thermique différent des zircones étudiées.

A l'exception des mesures de dilatation jusqu'à 2 000° C de F. Ebert et C. Tingwald (3) dont les résultats pour la zircone sont confus, la température de 1 600° C représente la limite supérieure des travaux des auteurs précédents.

Echantillons étudiés :

Echantillon 1 : Zircone (1) frittée à 2 200° C (après première cuisson à 1 400° C).

Echantillon 2 : Zircone fondue à l'arc, broyée et frittée à 2 000° C.

Préparation des éprouvettes. — Après cuisson à 1 400° C ou fusion la zircone est finement broyée, puis moulée sous pression. Les baguettes ainsi obtenues, contenant 3 à 5 o/o d'eau et très fragiles, sont cuites directement au four Tammann, dont la température doit monter très lentement au début de l'opération (élimination de l'eau des baguettes). La température finale (température de cuisson) était de 2 100° C (15 minutes). Un rapide courant d'air circulait dans l'axe de l'électrode chauffante du four pour éviter toute carburation.

Résultats des essais. — 1) *Zircone frittée.* — On constate (fig. 8) une contraction très forte à 1 050° C (due à la transformation de la zircone) qui dure jusqu'à 1 300° C. Les valeurs du coefficient de dilatation sont les suivantes :

$$0^{0}\text{-}1\,000^{0}\,C : 7{,}2.10^{-6}$$
$$1\,300^{0}\text{-}1\,900^{0}\,C : 9{,}3.10^{-6}$$
$$1\,700^{0}\text{-}1\,000^{0}\,C : 9{,}9.10^{-6}$$

Après trois essais les pointes de l'échantillon s'effritent très rapidement.

La densité de cette zircone frittée était de 5,40 à 15° C, valeur déjà indiquée par W. M. Cohn comme moyenne de ses essais (37).

(1) Zircone de la Société Thann et Mulhouse contenant environ 1 o/o d'oxyde de celtium et pratiquement exempte de fer, de silice, de magnésie et de chaux.

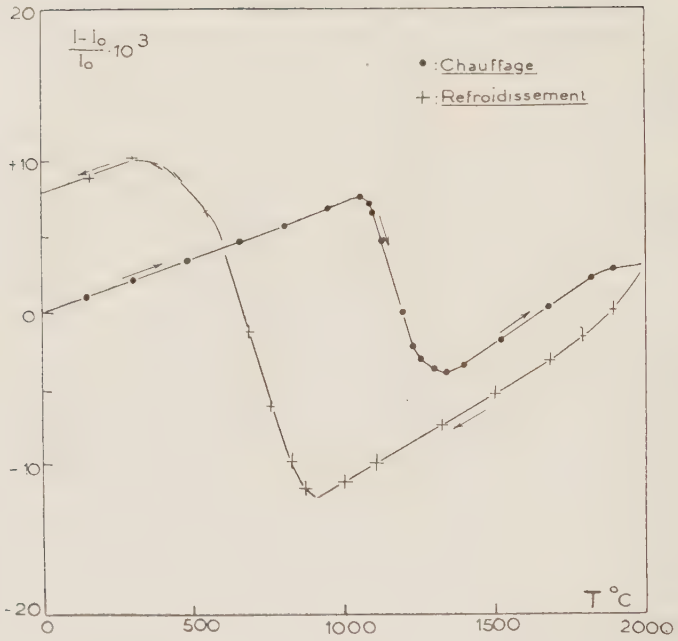

Fig. 8. — Courbe de dilatation d'un échantillon de zircone frittée à 2 200° C.

2) *Zircone fondue à l'arc.* — Vers 600° C (fig. 9) irrégularité très nette, due sans doute à la transformation $A_{II} \rightarrow A_I$, signalée par W. M. Cohn. La contraction de la zircone monoclinique est assez faible à 900°-1 000° C. Vers 1 750° C la courbe montre encore une diminution du coefficient de dilatation qui, au refroidissement, est assez élevé : $10,9.10^{-6}$ de 1 800° C à 1 000° C. De légères craquelures apparaissaient sur l'éprouvette après plusieurs essais.

Densité : 5,46 à 15° C.

Interprétation des résultats. — Les deux échantillons présentent la transformation de la zircone monoclinique, mais avec une intensité plus faible dans le cas de la zircone fondue (fig. 9). Le coefficient de dilatation de cette zircone, entre 0° et 600° C ($\beta = 8,2.10^{-6}$) est plus élevé que celui de la zircone frittée à 2 200° C ($\beta = 7,2.10^{-6}$ entre 0° et 1 000° C).

La température du début de la contraction au cours du chauffage est nettement décalée vers le bas. D'après une étude aux rayons X, effectuée par W. M. Cohn, la zircone fondue posséderait une structure hexagonale (variété A). C'est sans doute à la présence de cette

variété qu'est due l'irrégularité de 600° C de la courbe 9 (échantillon fondu à l'arc).

Entre 1 000° et 1 900° C, je n'ai pas noté de nouvelles irrégularités de dilatation de la zircone, si ce n'est une légère diminution du coefficient de dilatation à partir de 1 750° C, provoquée sans doute par un début de carburation.

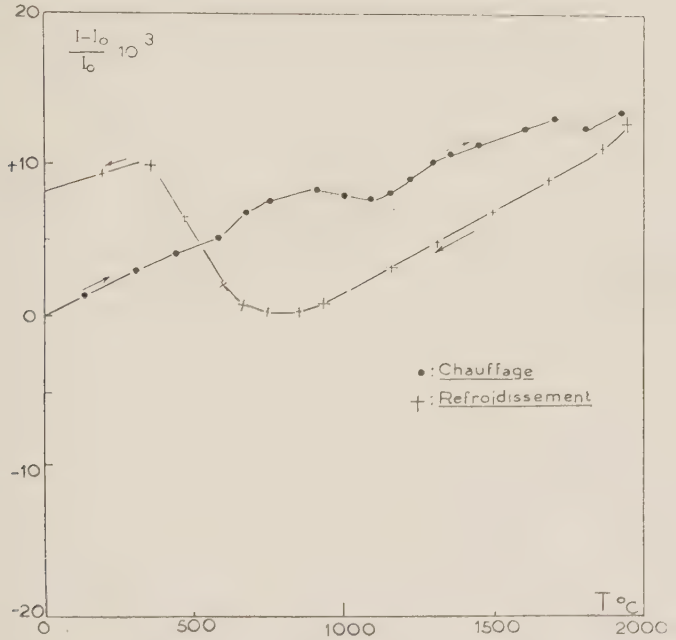

Fig. 9. — Courbe de dilatation d'un échantillon de zircone fondue à l'arc.

II. — *Zircone-magnésie.*

Résultats antérieurs. — Sous l'influence de faibles quantités de magnésie, la zircone, chauffée au-dessus de 1 700° C, prend une structure cubique du type fluorine. Cette structure particulière fût signalée tout d'abord par A. E. Van Arkel (24), J. Bohm (25) et W. P. Davey (30); ces auteurs crurent reconnaître une nouvelle variété de zircone, mais des travaux ultérieurs (29, 32, 37, 54) ont montré que cette forme ne pouvait s'obtenir qu'en présence de certains oxydes à structure cubique, tels que la magnésie, la chaux, etc.

La magnésie donne ainsi avec la zircone toute une série de cristaux mixtes à structure cubique. Cette série commencerait à 4 mol. o/o et

finirait par une composision contenant 40 mol. o/o de magnésie. La nature de ces cristaux mixtes a longtemps été discutée. Il semble toutefois (1) qu'il s'agisse simplement d'une légère distorsion de la maille quadratique de la zircone (voisine de la forme cubique) sous l'influence déformante de certains ions métalliques susceptibles de pénétrer dans le réseau.

Le diagramme de fusion le plus probable, celui de N. A. Zhirnowa (53) identique à celui de F. Ebert et E. Cohn (42), indique un eutectique à 49 mol. o/o de MgO fondant à 2 070° C. Au-dessus de la température de transformation de la zircone (ZrO_2 « B » → ZrO_2 « C ») à 1 000° C environ il existerait deux régions de solutions solides : la première, très réduite, présenterait la forme monoclinique et la seconde de 13 à 40 mol. o/o de MgO présenterait une forme cubique (4,5 o/o à 18 o/o en poids). D'après ce diagramme, le composé $Mg_2Zr_3O_8$, signalé par H. v. Wartenberg (34, 39, 41), n'existerait pas.

Comme je l'ai indiqué (tableau VII) les pourcentages minima de magnésie nécessaires pour obtenir la stabilisation varient d'un auteur à un autre. L'étude de F. Gambey et G. Chaudron (44) montre combien la température de cuisson des échantillons est importante : pour un mélange à 5 mol. o/o de magnésie par exemple, il y a mise en solution solide vers 1 800° C; pour les températures de recuit plus faibles (1 500° et 1 600° C), la contraction due à la transformation de la zircone est visible sur la courbe, quoique de plus en plus atténuée avec l'augmentation de la température du recuit : fait important, la température du début du phénomène se trouve abaissée par des additions d'oxyde, aussi bien pendant le chauffage qu'au refroidissement.

L'influence de ce facteur n'est d'ailleurs pas particulière à la magnésie et on la retrouvera en étudiant l'action d'autres oxydes.

L'étude effectuée sur les mélanges zircone-magnésie porte sur les compositions suivantes :

1) *Série A.* — Echantillons fondus au four solaire contenant :

1	o/o	en poids	de magnésie
3	»	»	»
5	»	»	»
10	»	»	»

2) *Série B.* — Echantillons frittés à 2 200° C pendant 15 minutes :

1	o/o	en poids	de magnésie
3	»	»	»
5	»	»	»
10	»	»	»
15	»	»	»
25	»	»	»
50	»	»	»

Préparation des échantillons. — 1) *Produits employés. — Zircone* (de la Société Thann et Mulhouse) contenant moins de 1 o/o d'impuretés totales. Avant mélange elle est cuite à 1 400° C pour éviter un retrait trop grand des échantillons pendant la cuisson finale.

— *Magnésie* provenant du nitrate de magnésium pur précipitée à l'ammoniaque, séchée et calcinée à 1 400° C au four Tammann.

2) *Mise en forme des éprouvettes (Série B).* — Après pesée, les produits sont finement broyés (tamis 200) et mélangés dans un

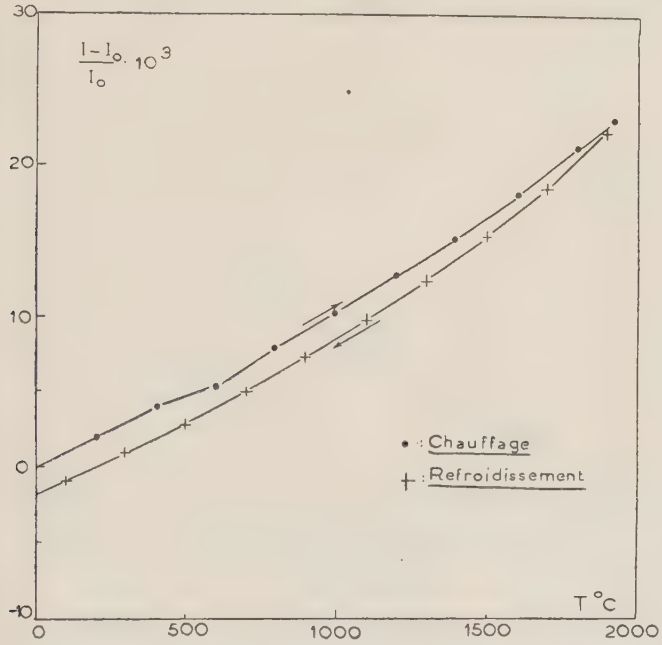

Fig. 10. — Courbe de dilatation du mélange ZrO_2-MgO à 3 o/o en poids de MgO fondu au four solaire.

mortier de verre. On moule, après une légère humidification (10 o/o H_2O) sous une pression de 2 000 kg./cm^2.

3) *Cuisson et fusion des mélanges* (Voir cuisson des échantillons de zircone pure).

Etude dilatométrique. — *Série A*. — 1) *1 o/o* MgO-*99 o/o* ZrO_2. — De 20° à 900°, la courbe est régulière : $\beta = 7{,}5 \cdot 10^{-6}$. Vers 900° C on observe la contraction due à la transformation de la zircone (contraction maxima : 0,8 o/o). Le phénomène dure jusqu'à 1 150° C. A partir de cette température, l'échantillon se dilate régulière-

ment jusqu'à 2 000° C (entre 1 200° et 2 000° C, $\beta = 9{,}4 . 10^{-6}$). Au refroidissement, la dilatation correspondante à la transformation ZrO_2 « B » → ZrO_2 « C » a lieu à 800° C et se poursuit jusqu'à 600° C ; l'échantillon se contracte ensuite régulièrement (retrait permanent : 0,9 o/o). Dans l'ensemble la courbe est semblable à celle de la zircone pure.

2) *3 o/o* MgO-*97 o/o* ZrO_2. — La courbe (fig. 10) est régulière de 0° à 1 900° C ; *la transformation de la zircone à 1 100° C est éliminée* (si ce n'est une très légère déviation à 600°).

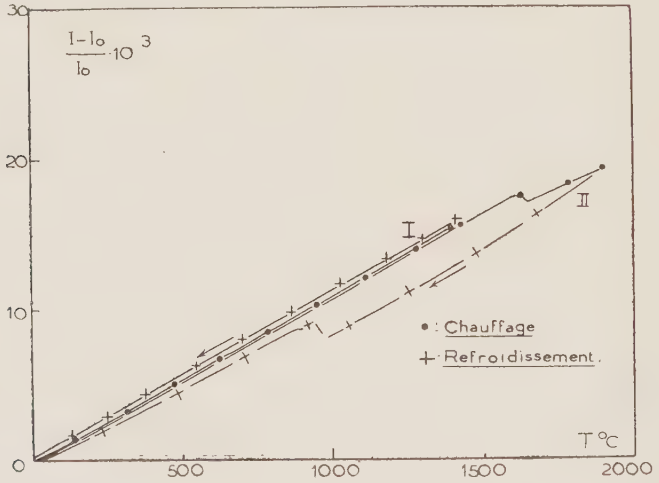

Fig. 11. — Courbe de dilatation de mélange ZrO_2-MgO à 3 o/o en poids de MgO fritté à 2 200° C.

De 0° à 1 000° C, la valeur du coefficient de dilatation est de $10{,}4 . 10^{-6}$ et de $11{,}9 . 10^{-6}$ entre 0° et 1 800° C. A partir de 1 800° C on observe une légère contraction, dont la cause est restée inconnue (peut-être ZrO_2 « B » → ZrO_2 « A »). Au refroidissement, la courbe est encore exempte d'anomalies, le retrait est très faible : 0,2 o/o).

3) *5 o/o* MgO-*95 o/o* ZrO_2. — La dilatation de l'échantillon est parfaitement régulière de 0° à 1 900° C, aucune trace de transformation à 1 100° C. Les valeurs du coefficient de dilatation sont de :

$10{,}3 . 10^{-6}$ entre 0° et 1 000° C
$12{,}4 . 10^{-6}$ entre 0° et 1 900° C.

Retrait : 0,2 o/o.

4) *10 o/o* MgO-*90 o/o* ZrO_2. — L'échantillon préparé, trop court, n'a pu être étudié.

Série B. — 1) *1 o/o* MgO-*99 o/o* ZrO_2. — Rupture de l'échantillon dans le four causée par la très forte transformation de zircone monoclinique.

2) *3 o/o* MgO-*97 o/o* ZrO. — De 20° à 1 400° C (essai à température moyenne : fig. 11, courbe I) la courbe est régulière. Le coefficient de dilatation est de $10{,}5.10^{-6}$ entre 0° et 1 000° C. Au refroidissement, l'échantillon reprend sa longueur initiale.

Dans l'essai à haute température, on constate vers 1 650° C une légère contraction. Au refroidissement (fig. 11, courbe II) vers

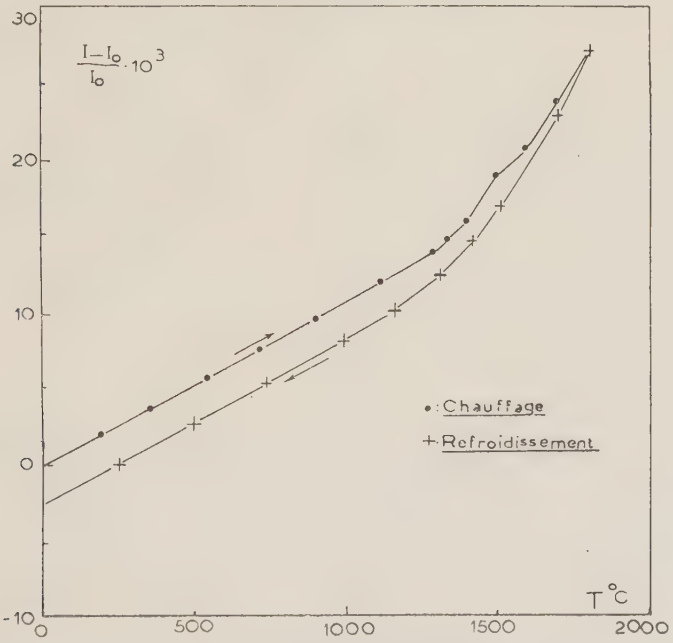

Fig. 12. — Courbe de dilatation du mélange ZrO_2-MgO à 10 o/o en poids de MgO. fritté à 1800° C.

1 000° C la courbe présente une irrégularité nette (dilatation) sans doute due à la transformation d'un peu de zircone monoclinique (Retrait : 0,06 o/o).

Echantillon friable. Aucune carburation.

3) *5 o/o* MgO-*95 o/o* ZrO_2. — Dilatation régulière (cf. dilatation de l'échantillon à 5 o/o de MgO fondu). Le coefficient de dilatation est un peu plus élevé : entre 0° et 1 000° : $10{,}8.10^{-6}$.

Echantillon friable. Aucune carburation.

4) *10 o/o* MgO-*90 o/o* ZrO_2 (fritté à 1 800° C). — La courbe est régulière (fig. 12). Entre 0° et 1 300° C, $\beta = 10{,}6.10^{-6}$. Vers 1 300° C

le coefficient de dilatation augmente brusquement jusqu'à 1 500° C où l'on note une nouvelle irrégularité (entre 1 300° et 1 500° C, $\beta = 26,2.10^{-6}$).

L'échantillon cuit à 2 100° était partiellement fondu. Avec une cuisson à 1 800° C on obtient une baguette très dure.

5) *15 o/o* MgO-*85 o/o* ZrO_2. — Dilatation régulière jusqu'à 1 400° C (entre 0° et 1 000° : $\beta = 11,2.10^{-6}$). Vers 1 400° nette augmentation du coefficient de dilatation (de 1 000° à 1 500° C, $\beta = 16,2.10^{-6}$).

Echantillon très dur et très compact.

6) *25 o/o* MgO-*75 o/o* ZrO_2 (fritté à 1 900° C). — Le premier échantillon, cuit à 2 200°, était fondu. La cuisson a dû être limitée à 1 900° C. A cette température, on obtient une belle baguette très dure et très compacte.

La courbe de dilatation de l'échantillon est normale dans l'ensemble (cf. fig. 10). On observe vers 1 000° un léger changement de pente qui se poursuit jusqu'à 1 400° C. A partir de cette température, jusqu'à 1 800° C, la courbe est régulière. Au refroidissement, aucune irrégularité.

7) *50 o/o* MgO-*50 o/o* ZrO (fritté à 1 900° C). — Dilatation régulière jusqu'à 1 500° : β de 0° à 1 000° $= 12,10^{-6}$.

Echantillon dur et compact. Très faible retrait.

Interprétation des résultats. — *Stabilisation de la zircone.* — Ces résultats (voir tableau VIII) confirment la possibilité d'éliminer la transformation de la zircone en lui ajoutant de faibles quantités de magnésie. La courbe de dilatation du mélange, contenant 3 o/o de MgO fondu au four solaire est exempte d'irrégularités entre 0° et 1 900° C, ce qui indique l'absence dans le mélange de zircone monoclinique.

Par frittage à haute température nous avons obtenu également de très bons résultats. On note quelques petites irrégularités au refroidissement dans la courbe du mélange à 3 o/o qui contiendrait donc encore des traces de zircone monoclinique non transformée. Par contre, la courbe du mélange à 5 o/o est parfaitement régulière : la stabilisation est donc totale.

L emploi de plus fortes teneurs en magnésie, s'il permet de diminuer la température de cuisson de l'échantillon (avec 10 o/o de MgO, la mise en solution solide est totale à 1 800° C) n'est pas à recommander : on voit apparaître dans les courbes de ces mélanges de nouvelles irrégularités et une brusque augmentation du coefficient de dilatation vers 1 500° C (mélanges à 10 et 15 o/o de MgO). R. F. Geller et P. J. Yavorsky (1) notent également ces irrégularités dans leurs échantillons à forte teneur en magnésie (8 et 15 o/o).

TABLEAU VIII. — *Résultats des essais dilatométriques sur les mélanges zircone-magnésie.*

Composition en poids		Traitement de l'éprouvette	Courbe	Coefficient de dilatation × 10⁻⁶	Aspect de l'échantillon	Densité apparente
o/o MgO	o/o ZrO_2					
1 o/o	99 o/o	Fondu.	Transformation à 900° et 800° C.	(0°-900° C) : 7,5 (1 200°-2 000° C) : 9,4 (2 000°-800° C) : 13,0	Très dur. Fendillé après plusieurs chauffes.	5,25
3 o/o	97 o/o	Fondu.	Légère irrégularité à 600° C. Retrait : 0,2 o/o.	(0°-1 000° C) : 10,4 (0°-1 800° C) : 11,9 (1 900°-0° C) : 12,8	Très dur. Aucun fendillement. Légère carburation malgré le courant d'azote.	5,31
5 o/o	95 o/o	Fondu.	Sans irrégularité. Retrait : 0,18 o/o.	(0°-1 000° C) : 10,4 (0°-1 900° C) : 12,4 (1 900°-0° C) : 12,5	Très dur. Sans fendillements. Légère carburation.	5,21
10 o/o	90 o/o	Fondu.	—	—	Très dur.	5,07
1 o/o	99 o/o	Fritté à 2 200° C	Cassé dans le four.	—	—	5,43
3 o/o	97 o/o	Fritté à 2 200° C.	Courbe à 2 711. Irrégularité à 1 650° C et 975° C au refroidissement.	(0°-1 000° C) Pch : 10,5 (0°-1 600° C) : 11,3 (1 900°-1 000° C) : 13,7	Assez friable sans carburation.	5,41
5 o/o	95 o/o	Fritté à 2 200° C.	Sans irrégularité.	(0°-1 000° C) : 10,8 (0°-1 600° C) : 11,3 (1 900°-0° C) : 12,7	Assez friable.	5,40
10 o/o	90 o/o	Fritté à 1 800° C.	Courbe régulière entre 0° et 1 300° C. Irrégularité à 1 300° C et 1 500° C.	(0°-1 000° C) : 10,6 (1 300°-1 500° C) : 26,2 (1 000°-0° C) : 10,8	Aspect de porcelaine sans carburation en courant d'azote.	4,96
15 o/o	85 o/o	Fritté à 1 800° C.	Courbe régulière jusqu'à 1 400° C. Léger changement de dilatation à 1 500° C.	(0°-1 000° C) : 11,2 (1 000°-1 500° C) : 16,2 (1 900°-1 080° C) : 22,6	*Id.*	4,34
25 o/o	75 o/o	Fritté à 1 900° C.	Etude jusqu'à 1 800° C seulement, le produit fondant vers 2 200° C. Courbe régulière.	(0°-1 000° C) : 11,8 (1 900°-0° C) : 12,5	*Id.*	4,21
50 o/o	50 o/o	Fritté à 1 900° C.	Courbe régulière.	(0°-1 000° C) : 11,8	*Id.*	3,71

Coefficient de dilatation. — Le coefficient de dilatation des mélanges à 3 et 5 o/o varie entre $10{,}4.10^{-6}$ et $10{,}8.10^{-6}$ (entre 0° et 1 000° C). A haute température, il est un peu plus élevé : $11{,}9.10^{-6}$ entre 0° et 1 900° C pour le mélange à 5 o/o. La valeur de ce coefficient est plus forte que celle de la zercone pure ($7{,}5.10^{-6}$ entre 0° et 900° C . Cependant, si l'on considère que le coefficient de dilatation de la zircone quadratique est de $10{,}1.10^{-6}$ entre 1 200° et 2 000° C l'augmentation n'est pas très grande et ne doit pas modifier beaucoup la résistance aux chocs thermiques des produits. Lorsque l'on emploie des pourcentages plus élevés de magnésie, le coefficient de dilatation des mélanges augmente, il est de :

$11{,}2.10^{-6}$ (0-1 000° C) pour un mélange de 15 o/o de MgO.
$12{,}2.10^{-6}$ (0°-1 000° C) pour un mélange à 50 o/o de MgO.

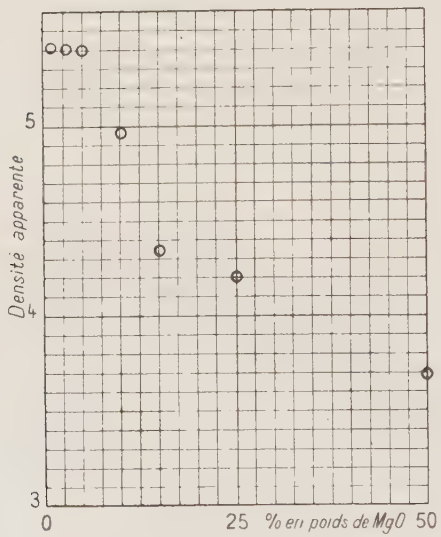

Fig. 13. — Densité apparente des mélanges Zircone-Magnésie.

Point de fusion des mélanges. — On constate une diminution très nette des points de fusion des mélanges préparés avec l'augmentation de la teneur en magnésie. En particulier, nous avons observé un début de fusion vers 2100° C des deux mélanges à 10 et 25 o/o de MgO alors que d'après M. Zirnhova (53) les points de fusion de ces deux mélanges sont respectivement : 2 500° et 2 300° C.

Carburation des mélanges. — Dans l'ensemble, les mélanges zircone-magnésie sont peu carburables à haute température (1 600° C). L'emploi d'une atmosphère inerte (azote) permet d'éviter toute carburation de l'échantillon, même à très haute température (2 000° C). La magnésie semble donc, à l'encontre de certains autres oxydes (chaux par exemple), diminuer l'aptitude à la carburation des produits dans la composition desquels elle intervient.

Aspects des échantillons. — Les échantillons de couleur blanche possédaient, pour la plupart, un aspect de porcelaine. La magnésie

augmente la résistance mécanique. J'ai également mesuré la densité apparente des éprouvettes (méthode de la balance hydrostatique dans du tétrachlorure de carbone). La figure 13 en indique les variations avec la composition des mélanges. De 0 à 5 o/o de MgO la densité ainsi observée des échantillons frittés (correspondant à la zone de solution solide monoclinique décrite par N. A. Zhirnova) varie peu. A partir de 5 o/o, jusqu'à 15 o o environ, domaine des solutions solides cubiques, on note une diminution rapide de la densité puis plus lente jusqu'au mélange à 50 o/o.

D'une manière générale, on constate que ces résultats correspondent bien aux limites indiquées par N. Zhirnova.

III. — *Zircone. Chaux.*

Travaux antérieurs. — Le diagramme de fusion du système, d'après O. Ruff, F. Ebert et E. Stephan (33) montre que la chaux donne (entre 0 et 40 mol. o/o de CaO) une série de cristaux mixtes, possédant une structure cubique du type fluorine. La courbe de fusion présente un maximum pour la composition $CaO - ZrO_2$ à 69 o/o en poids de zircone. Ce composé, vérifié de trois manières différentes, est ainsi établi indiscutablement : il possède une structure monoclinique voisine du système cubique (Densité : 4,78 et point de fusion 2 340° C). La courbe montre également l'existence de deux eutectiques fondant à 2 260° et 2 285° C, pour 50 o/o et 75 o/o en poids de zircone (30 mol. o/o et 60 mol. o/o de ZrO_2).

L'action stabilisante de la chaux a été reconnue par de nombreux auteurs (32, 43, 44, 54, 57, 58) avec les mêmes restrictions que pour la magnésie.

Echantillons étudiés. — Trois séries d'échantillons ont été étudiées :

Série A. — Echantillons fondus au four solaire contenant :

1	o/o	en poids	de chaux
3	»	»	»
5	»	»	»
25	»	»	»

Série A'. — Echantillon fondu à l'arc, broyé et cuit à 2 200° C :

3	o/o	en poids	de chaux
31	»	»	»
50	»	»	» (5)

(5) Composition correspondant à l'eutectique fondant à 2 260° C.

Série B. — Echantillons frittés à 2 200° C :

1	o/o	en poids	de chaux
3	»	»	»
31	»	»	»
50	»	»	» (1)

Préparation des échantillons. — *Produits employés :*

— *Zircone* de la Société Thann et Mulhouse cuite à 1 400° C.

— *Chaux* pure redissoute plusieurs fois dans l'acide chlorhydrique (purification par dissolution fractionnée).

Mise en forme et cuisson. — Voir « Préparation des échantillons zircone-magnésie ».

Etude dilatométrique. — L'étude dilatométrique a été faite en atmosphère oxydante (air) pour éviter la carburation rapide des mélanges à haute température. Les résultats en sont groupés dans le tableau IX.

Série A. — 1) *1 o/o* CaO-*99 o/o* ZrO_2. — La transformation de la zircone monoclinique a lieu à 850° C accompagnée d'une forte contraction (cf. courbe de la figure 8). On note, vers 400° C, un changement de pente de la courbe. Entre 1 100° et 1 700° C la dilatation est régulière. Cependant, le coefficient de dilatation est normalement faible ($6{,}9.10^{-6}$ entre 1 100° et 1 500° C) comparé à celui du mélange à 1 o/o de magnésie.

La présence de chaux dans les mélanges augmente l'aptitude à la carburation des échantillons, ce qui en limite l'étude dans la plupart des cas à 1 600-1 700° C.

2) *Mélange à 3 o/o de chaux fondu.* — De 20° à 1 200° C la courbe (fig. 14) est régulière. Le coefficient de dilatation est assez élevé : $10{,}4.10^{-6}$. A partir de 1 200° jusqu'à 1 400° C, il diminue lentement et plus rapidement à partir de cette dernière température (ce phénomène est dû sans doute à un début de carburation).

3) *Mélange à 5 o/o de* CaO *fondu.* — Echantillon très dur, de couleur grise par endroits (décomposition des oxydes à haute température).

La transformation de la zircone se trouve totalement éliminée. Les valeurs du coefficient de dilatation sont les suivantes :

$$0{,}500^{\circ} : 9{,}2 .10^{-6}$$
$$0{,}1\,000^{\circ} : 10{,}4 .10^{-6}$$
$$0{,}1\,500^{\circ} : 11{,}3 .10^{-6}$$
$$0{,}1\,800^{\circ} : 11{,}95.10^{-6}$$

On constate une croissance régulière de ce coefficient. L'échantillon ne présentait aucune craquelure mais un début de carburation malgré la circulation d'air dans l'appareil.

4) *Mélange contenant 25 o/o en poids de chaux* (40 mol. o/o) correspondant à l'eutectique fondant à 2 300° C. — La courbe de ce mélange est régulière entre 20° et 800° C. Le coefficient de dilatation entre 20° et 1 200° C est de $11{,}2.10^{-6}$ et concorde avec celui trouvé par E. Curtiss pour un mélange sensiblement équivalent (35,6 mol. o/o CaO : $\beta = 11{,}1.10^{-6}$).

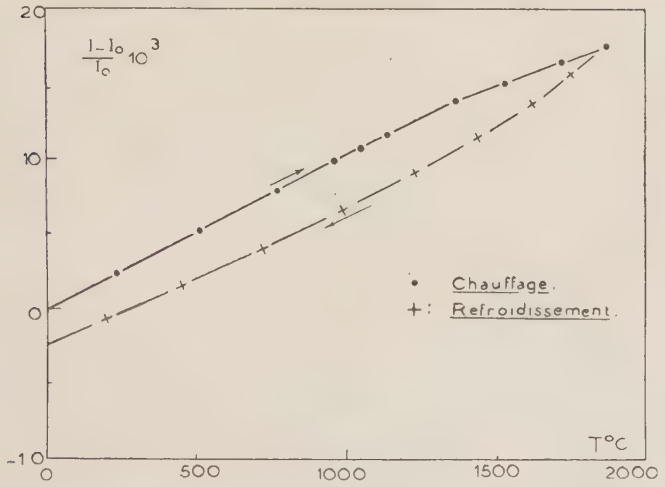

Fig. 14. — Courbe de dilatation du mélange à 3 o/o en poids de CaO, fondu au four solaire.

La présence de fortes proportions de chaux provoque la destruction des éprouvettes par carbonatation à l'air et une carburation très rapide à 1 800° C.

Série A'. — 1) *Mélange à 3 o/o de chaux*, fondu à l'arc, broyé, aggloméré et cuit à 220° :

a) Courbe jusqu'à 1 250° C (fig. 15).

La courbe jusqu'à 1 250° C est régulière : on ne constate pas les irrégularités dues à la transformation de la zircone. Le coefficient de dilatation indique la formation d'un composé stable (comme dans le cas de l'échantillon à 3 o/o de CaO fondu au four solaire).

b) Courbe jusqu'à 1 800° C (fig. 15).

Courbe régulière jusqu'à 1 400° C. A cette température, l'allure de la courbe change : le coefficient diminue jusqu'à 1 800° C. On constate également ce fait avec le mélange à 3 o/o fondu au four solaire quoique avec une intensité moindre. De 0° à 1 000° C, le coefficient est de : $10{,}4.10^{-6}$.

La carburation commence à 1 500° C.

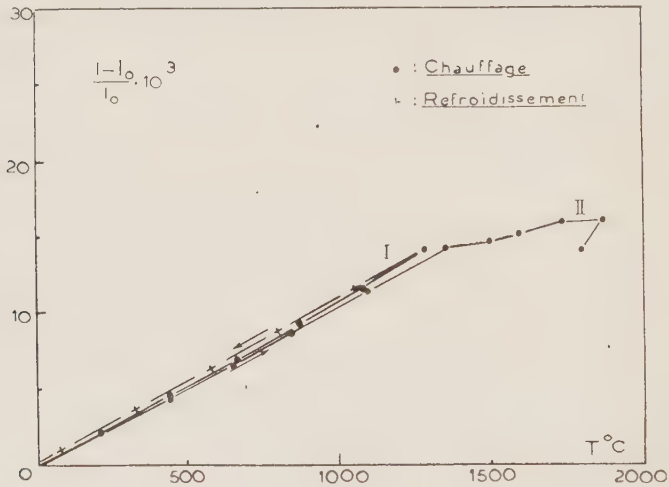

Fig. 15. — Courbe de dilatation du mélange ZrO_2-CaO à 3 o/o en poids de CaO, fondu à l'arc.

2) *Mélange à 31 o/o en poids de chaux* : composé ZrO_2 : CaO. — Là encore la courbe (fig. 16) ne présente pas trace d'irrégularité à 1 000° C. Vers 1 500° C le coefficient de dilatation ($\beta = 11{,}3.10^{-6}$ entre 20° et 1 400° C) diminue jusqu'à 1 700° C. On constate une carburation rapide des échantillons vers 1 700° C ce qui limite l'étude à cette température.

Destruction de l'échantillon au contact de l'air par carbonatation.

3) *Mélange à 50 o/o en poids de chaux* : eutectique fondu à l'arc, broyé et cuit à 2 000° C.

On obtient une dilatation parfaitement régulière jusqu'à 1 700° C. A cette température, il y a carburation rapide malgré l'atmosphère d'azote qui règne dans le tube Le retrait, après chauffe, est très faible et le coefficient de dilatation n'est pas très élevé : $11{,}75.10^{-6}$ entre 20° et 1 700° C.

Cet échantillon se carbonate facilement à l'air et, par suite, ne constitue pas un bon réfractaire malgré sa dilatation régulière.

Série B. — 1) *Mélange à 1 o/o en poids de chaux, fritté à 2 200°.* — L'échantillon se désagrégeait rapidement à la cuisson et on n'a pu effectuer de mesures.

2) *Mélange à 3 o/o en poids de chaux, fritté à 2 200°.* — Dilatation régulière jusqu'à 1 400° C. A cette température on observe une forte diminution du coefficient qui se relève vers 2 000° C. Au refroidissement, légère dilatation vers 1 000 C. Ces deux irrégularités sont,

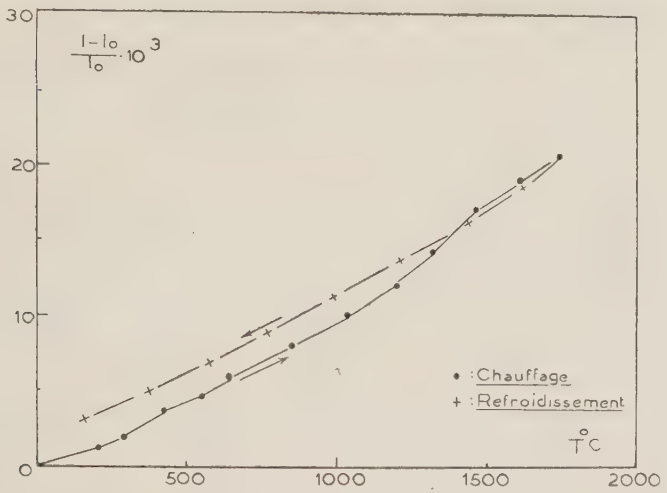

Fig. 16. — Courbe de dilatation du mélange ZrO_2-CaO à 31 o/o en poids de CaO, fondu à l'arc.

sans doute, causées par de faibles quantités de zircone transformée (Coefficient de dilatation entre 20° et 1 400° C : $10{,}7 . 10^{-6}$).

3) *Mélange à 31 o/o en poids de chaux* (CaO : ZrO_2), *fritté à 2 100° C et recuit à 2 000°.* — Dilatation régulière jusqu'à 1 100° C. Au delà, on note des variations importantes du coefficient :

Augmentation de 1 100° C à 1 400° C
Diminution de 1 400° C à 1 600° C.

L'échantillon se carbure facilement à partir de 1 500° C et sa carbonatation est rapide à l'air.

4) *Mélange à 50 o/o en poids de chaux, eutectique II fritté à 2 200° et recuit à 2 000° C.* — Dilatation régulière jusqu'à 1 500° (On note vers 500° C un faible changement du coefficient). Vers 1 600° diminution du coefficient. Carburation facile et rapide destruction de l'échantillon en présence du CO_2 de l'air.

Interprétation des résultats (voir tableau IX). — Comme dans le cas de la magnésie, la zircone se trouve stabilisée par l'addition de faibles quantités de chaux (3 et 5 o/o) après cuisson à très haute température ou fusion. Toutefois, on observe, dans les courbes de dilatation du mélange à 3 o/o (fondu ou fritté), une diminution brusque du coefficient de dilatation vers 1 400° C. Cette brusque diminution peut être due à la présence d'une faible quantité de zircone monoclinique dont la transformation serait retardée jusqu'à cette température.

La courbe du mélange à 5 o/o de CaO (fondu) est toutefois parfaitement régulière.

Coefficient de dilatation. — Le coefficient de dilatation des mélanges stabilisés contenant 3 et 5 o/o de chaux varie entre 10,4 et $10{,}9.10^{-6}$. Il est donc sensiblement égal à celui des mélanges stabilisés avec la magnésie.

L'addition à la zircone de plus fortes quantités de chaux ne semble pas influer *a priori* sur la stabilisation. On remarque toutefois une légère augmentation du coefficient de dilatation : $\beta = 11{,}2.10^{-6}$ entre 0° et 1 000° C pour le mélange contenant 25 o/o en poids de chaux (40 mol. o/o). C. E. Curtiss (58) indique, pour un mélange très voisin (35,6 mol. o/o) $11{,}1.10^{-6}$, entre 130° et 1 240° C. On voit que les chiffres concordent bien entre eux.

Pour un mélange à 31 o o de CaO en poids, mélange correspondant au zirconate de chaux (ZrO_2 — CaO) ce coefficient est $11{,}3.10^{-6}$ entre 0° et 1 400° C. Il est toutefois moins élevé au refroidissement ($8{,}4.10^{-6}$ entre 1 300° et 400° C).

Carbonatation des mélanges. — La présence de forte teneur en chaux dans le mélange entraîne leur destruction à l'air libre par le gaz carbonique et la vapeur d'eau (Destruction au bout de 15 jours de deux échantillons contenant 31 et 50 o/o de chaux).

Carburation. — La présence de chaux augmente considérablement l'aptitude à la carburation des mélanges, c'est pourquoi la plupart de nos essais (même avec courant d'air circulant dans l'électrode) ont dû être limités à 1 800° C.

IV. — *Zircone. Glucine.*

Travaux antérieurs. — La glucine ne donne ni combinaison, ni cristaux mixtes avec la zircone. A 2 180° C on trouverait un eutectique dont la composition, d'ailleurs discutée, serait de 40 à 45 mol. o/o de glucine. G. R. Pole, A. W. Beinlich et N. Gilbert (57) ont observé la fusion de deux mélanges contenant 3 et 16,8 o/o en poids à 2 100° C, température très inférieure à celle indiquée par les auteurs précédents.

La glucine, par sa structure cristalline (hexagonale du type oxyde

TABLEAU IX. — *Résultats des essais sur les mélanges zircone-chaux.*

Composition o/o		Traitement de l'éprouvette	Transformation de ZrO_2		Coefficient de dilatation $\times 10^{-6}$		Divers	Densité apparente à 15° C
ZrO_2	CaO		Intensité	Température	Chauffage ° C	Refroidissement °C		
99 o/o	1 o/o	Fondu au four solaire.	Moyenne.	850°-1 100°	(20°-400°) : 7,35 (400°-850°) : 5,3 (1 100°-1 500°) : 6,9	11,7 (1 500°-1 100°)	Carburation facile.	5,46
97 o/o	3 o/o	*Id.*	Nulle.	Irrégularité à 1 400° C	10,4 (20°-1 200°)	Irrégulier	*Id.*	5,53
95 o/o	5 o/o	*Id.*	*Id.*	—	(20°-1 200°) : 10,9 (1 200°-1 800°) : 15,5	Non étudié	*Id.*	5,49
75 o/o (*a*)	25 o/o (40 mol. o/o)	*Id.*	*Id.*	—	(20°-1 200°) : 11,2 (20°-1 800°) : 12,0	12,6 (1 800°-1 100°)	Très carburable.	4,59
97 o/o	3 o/o	Fondu à l'arc. Cuit à 2 200°.	*Id.*	—	(20°-1 200°) : 10,8	11,0 (1 200°-20°)	*Id.*	5,48
69 o/o (*b*)	31 o/o (50 mol. o/o)	*Id.*	Irrégularité à 1 400° C.	—	11,3 (0°-1 400°)	8,4 (1 700°-400°)	*Id.*	4,0
50 o/o (*c*)	50 o/o (70 mol. o/o)	*Id.*	Nulle.	—	11,8 (20°-1 700°)	11,9 (1 700°-100°)	*Id.*	—
99 o/o	1 o o	Fritté à 2 100°.	Forte.	—	Brisé dans le four.	—	*Id.*	5,41
97 o/o	3 o/o	*Id.*	Irrégularité vers 1 500° C.	—	10,7 (20°-1 400°)	Irrégulier	Carburable.	5,37
69 o o	31 o/o	*Id.*	*Id.*	—	10,6 (20°-1 000°)	11,2 (1 600°-20°)	Très carburable. Carbonatable.	4,2
50 o o	50 o/o	*Id.*	Nulle.	—	11,5 (20°-1 600°)	11,4 (1 600°-20°)	Très carburable. Tombe en poussière à l'air.	—

(*a*) Eutectique fondant à 2 300° C. — (*b*) Composé ZrO_2 — CaO. — (*c*) Eutectique fondant à 2 260° C.

de zinc ZnO), différente de la structure de la zircone et surtout par le faible rayon de l'ion glucinium (0,34 Å) par rapport à l'ion Zr^{++++} (0,80 Å) ne donne pas comme nous venons de le voir de solutions solides avec la zircone. Il semblait donc, *a priori*, que la glucine soit à éliminer comme agent de stabilisation de la zircone. Cependant, on a signalé l'emploi (52), à haute température, de réfractaires de zircone additionnée de faibles pourcentages de glucine.

L'étude dilatométrique faite sur des mélanges contenant :

1 o/o en poids de glucine
3 » » »
5 » » »

frittés à 2 200° C, montre que ces additions n'empêchent pas la transformation de la zircone à 1 100° C.

Préparation des éprouvettes. — 1) Les mélanges zircone-glucine sont obtenus par coprécipitation par l'ammoniaque à partir d'une solution de ces deux oxydes dans l'acide chlorhydrique. J'ai utilisé dans cette préparation de la glucine pure du Laboratoire à 99 o/o, non calcinée, ce qui favorise sa dissolution dans HCl. L'acide doit être aussi concentré que possible pour diminuer le degré de l'hydrolyse :

$$Gl.Cl_2 + 2H_2O \rightleftarrows Gl(OH)_2 + 2ClH.$$

La zircone est introduite sous forme de chlorure de zirconyl orthohydraté : $Cl_2ZrO_2.8H_2O$. Après purification par plusieurs cristallisations successives, le chlorure est dissous à chaud dans de l'eau acidulée par ClH, ce qui a pour but d'augmenter la solubilité (formation d'un complexe : $Cl_2(ZrOClH)5H_2O$).

Les deux solutions sont mélangées et on précipite à l'ébullition avec un excès d'ammoniaque. Il y a coprécipitation des deux hydroxydes sous forme gélatineuse. On lave, filtre sur Goosch et sèche à l'étuve.

2) Après calcination en creuset de porcelaine à 1 000° C, dans un petit four électrique à résistance, le mélange des deux oxydes est finement broyé dans un mortier de verre; on ajoute 10 o/o d'eau. Le moulage, sous forme d'une baguette de 10 cm de long et de 1 cm. de côté s'effectue dans un moule d'acier, sous une pression de 275 cm^2. La cuisson est faite dans le four Tammann à 2 200° C (Voir préparation des échantillons frittés de zircone pure).

Résultats de l'étude dilatométrique. — 1) *Mélange à 1 o/o de glucine, 99 o/o de zircone.* — Les courbes de dilatation (fig. 17) sont régulières jusqu'à 1 050° C, température à laquelle on observe la contraction due à la transformation de la zircone monoclinique « C » en zircone quadratique « B ». Au delà de 1 050° C, la courbe est irrégulière et ressemble beaucoup à la courbe de la zircone pure frittée.

La contraction de l'échantillon se poursuit à haute température et également pendant le refroidissement jusqu'à 920° C. A partir de cette température, la courbe montre une brusque dilatation (transformation B → C inverse de la précédente) qui se poursuit jusqu'à 700° C environ. L'échantillon se contracte ensuite lentement jusqu'à la température ordinaire.

Le coefficient de dilatation entre 0° et 1 000° C est de $8,3.10^{-6}$ dans les deux cas et la densité apparente de l'échantillon de : 4,88 à 15° C.

Après chauffage à 1 800° C l'échantillon était légèrement carburé.

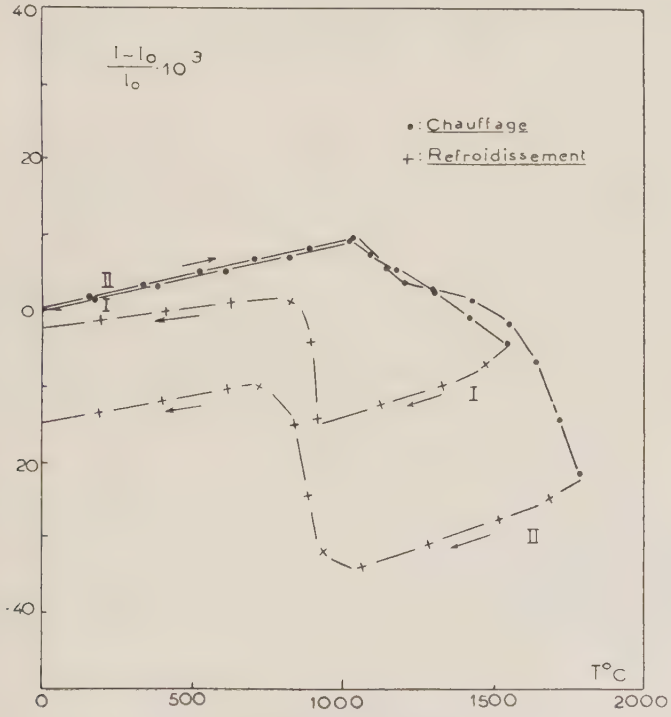

Fig. 17. — Courbe de dilatation du mélange ZrO_2-G10 à 1 o/o en poids de glucine.

2) *Mélange à 3 o/o en poids de glucine.* — L'aspect de la courbe est sensiblement le même que celui de la courbe 17. La température maxima atteinte au cours de l'expérience était de 1 600°. De 0° à 1 100° C, la courbe est irrégulière et le coefficient de dilatation est de $8,4.10^{-6}$ entre C et 1 000° C. La transformation C → B se produit à 1 095° et à partir de cette température on observe la contraction de l'échantillon : l'aspect de la courbe est assez irrégulier jusqu'à 1 600° C. Au refroidissement, l'échantillon se contracte encore lentement jus-

qu'à 960° C, où l'on note une brusque dilatation (zircone « B » → zircone « C ») qui se poursuit jusqu'à 750° C. Puis l'éprouvette se contracte à nouveau régulièrement jusqu'à la température ordinaire. Après l'expérience, l'échantillon présentait quelques fines craquelures. Densité apparente de l'échantillon : $d = 5{,}25$ à 15° C.

3) *Mélange à 5 o/o en poids de glucine.* — Les courbes de dilatation de cet échantillon sont à peu près identiques aux précédentes.

Contraction de l'échantillon à 1 090°-1 100° C.

Dilatation brusque à 1 000° jusqu'à 800° C.

Contraction normale à partir de 800°.

Après chauffage à 1 700° C l'échantillon était fendillé et légèrement carburé malgré le courant d'azote qui circulait à l'intérieur du tube de l'expérience.

Densité apparente : $d = 5{,}27$ à 15° C.

Interprétation des résultats. — Ces essais montrent que de faibles pourcentages de glucine n'exercent aucune influence intéressante sur la transformation de la zircone, *même après cuisson des mélanges à très haute température* (2 200° C) : on observe dans les courbes de dilatation des trois échantillons les mêmes points de transformation que pour la zircone pure. Le coefficient de dilatation de ces mélanges ($8{,}3 . 10^{-6}$ à $8{,}4 . 10^{-6}$ entre 0° et 1 000°) est sensiblement égal à celui d'un échantillon de zircone pure cuit à haute température. Il ne semble donc pas que la glucine soit susceptible de donner avec la zircone des solutions solides stables. Ces résultats confirment ceux obtenus par H. v. Wartenberg, O. Ruff et F. Ebert, etc.

L'étude très récente de C. E. Curtiss (58) vient confirmer nos conclusions : les échantillons, préparés par cet auteur, qui contenaient moins de 20 mol. o/o de GlO (cuisson à 1 927° C pendant 3 heures) se cassaient au cours de la cuisson.

Enfin, la courbe de dilatation d'un mélange contenant 30 mol. o/o de glucine présentait toutes les irrégularités des courbes de la zircone pure.

V. — *Zircone. Bioxyde de cérium.*

Travaux antérieurs. — L'action stabilisante de l'oxyde de cérium a été reconnue tout d'abord par O. Ruff et F. Ebert (32) : les diagrammes de rayons X de ces auteurs indiquent, pour un mélange contenant 10 mol. o/o de CeO_2 (cuisson à 1 750° C), une structure cubique du type fluorine. Les travaux de F. Gambey et G. Chaudron (44) conduisent à une conclusion analogue : l'examen aux rayons X d'un mélange à même teneur en CeO_2 montre un réseau cristallin cubique du type fluorine et la courbe de dilatation est régu-

lière jusqu'à 1 100° C (après trempe à 1 800° C). Le coefficient moyen de dilatation entre 20° et 800° a été trouvé égal à $12{,}5.10^{-6}$.

Le système ZrO_2 — CeO_2 n'a été étudié que partiellement par H. v. Wartenberg et W. Gurr (39). La courbe de fusion présente seulement un minimum (eutectique contenant 35 mol. o/o de CeO_2, point de fusion : 2 400° C). Cette composition n'est qu'approximative : au cours du chauffage, on constate en effet la réduction du CeO_2 en Ce_2O_3 noir, à partir de 2 300° C. Il semble également que CeO_2 et Ce_2O_3 donnent des solutions solides avec la zircone : le diagramme de fusion du système ternaire ZrO_2 — CeO_2 — GlO en indique la formation à partir de 10 o/o CeO_2. La structure cubique de l'oxyde de cérium et la faible différence entre les rayons des ions Zr^{++++} (0,80 Å ou 0,93 Å) et Ce^{++++} (1,01 Å) expliquent facilement la formation de ces solutions solides.

Outre les travaux de F. Gambey et G. Chaudron, plusieurs mélanges contenant de la cérine ont été étudiés jusqu'à 1 600° C par R. F. Geller et P. J. Yavorsky (1) et jusqu'à 1 200° C par C. E. Curtiss (58).

La première de ces deux études porte sur un seul mélange contenant 15 o/o en poids d'oxyde de cérium ou 11,2 mol. o/o (*zircone* à 99 o/o de pureté, CeO_2 précipité de l'oxalate céreux et calciné à 1 425° C). Les résultats montrent que l'addition d'oxyde de cérium n'empêche pas la transformation de la zircone mais en abaisse considérablement la température (tableau X).

Tableau X

Température de la transformation de ZrO_2 dans un mélange à 15 o/o en poids de CeO_2 cuit à différentes températures.

Température de cuisson	Température de la transformation	
	Chauffage	Refroidissement
1 550° C	400° C	425° C
1 850° C	400° C	550° C

En outre, l'examen pétrographique de ce mélange (après cuisson à 1 550° C, 1 800° C et 2 000° C) indique que la zircone se trouve sous la forme monoclinique.

D'après C. E. Curtiss (étude de mélanges contenant en mol. o/o : 6,9 CeO_2, 13,5 CeO_2, 19,8 CeO_2, 25,9 CeO_2 et 37,5 CeO_2, cuits à 1 927° C pendant 3 heures) l'addition de 25,9 mol. o/o de CeO_2 supprime la transformation de la zircone. La courbe de dilatation du mélange contenant 13,5 mol. o/o de CeO_2 (18 o/o en poids) montre une contraction beaucoup plus faible que celle indiquée par les courbes de R. F. Geller et P. J. Yavorsky pour un mélange contenant 15 o/o de CeO_2 en poids (cuit à 1 850°). On constate, dans les courbes de C. E. Curtiss, l'abaissement de la température du début de la transformation aussi bien pendant le chauffage qu'au refroidissement.

Echantillons étudiés :

2	o/o en	poids de	CeO_2
5	»	»	»
10	»	»	»
13,4	»	»	»

Etude dilatométrique. — L'étude des éprouvettes a été faite en atmosphère d'azote :

1) *Echantillon à 2 o/o en poids de* CeO_2 *(cuit à 2 200°).* — Aucune mesure dilatométrique n'a pu être faite car les éprouvettes de cette composition se brisaient toutes dans le four pendant la cuisson (densité apparente : $d = 4{,}95$ à 15° C).

2) *Echantillon à 5 o/o en poids de* CeO_2 *(cuit à 2 200°).* — L'échantillon présentait, après cuisson, de nombreuses fentes. Il a été possible cependant de réaliser une série de mesures de dilatation. On constate une forte contraction de la zircone à 950° C. La courbe présente en outre de nombreuses irrégularités légères dues sans doute aux fentes de l'échantillon.

Le coefficient de dilatation (entre 0° et 950° C) de : $8{,}0.10^{-6}$ est sensiblement équivalent à celui de la zircone monoclinique. La densité apparente de l'échantillon est de 5,27.

3) *Echantillon à 10 o/o en poids de* CeO_2 *(cuit à 2 100° C).* — La température du début de la transformation de la zircone (fig. 18) est nettement abaissée (750°) : il existe encore dans ces échantillons une forte proportion de zircone monoclinique : la présence d'oxyde de cérium aurait toutefois pour effet d'abaisser le point de transformation. Au delà de 1 050° C la dilatation est régulière (zircone quadratique : $\beta = 10{,}04$ de 1 050° à 1 550° C). Vers 1 550° C on constate une forte expansion de l'échantillon (peut-être formation de zircone « A »). Au refroidissement, le réseau monoclinique se reforme vers 650° C.

Densité de l'échantillon : $d = 4{,}82$ à 15° C.

4) *Echantillon à 13,4 o/o en poids de* CeO_2 *10 mol. o/o (cuit à 2 200° C).* — La courbe présente sensiblement le même aspect que la courbe précédente (fig. 18). La transformation a lieu, mais vers 700° C seulement et le coefficient entre 0° et 700° C est faible ($\beta = 6{,}6 . 10^{-6}$). Il existerait donc dans cet échantillon une forte proportion de zircone monoclinique. La contraction de l'éprouvette cesse vers 1 000° C. A partir de cette température, le coefficient est plus élevé : $\beta = 11{,}0 . 10^{-6}$

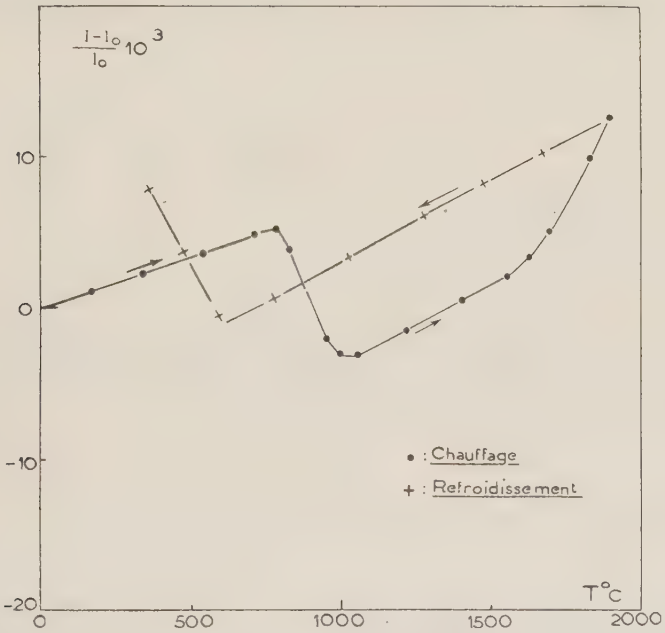

Fig. 18. — Courbe de dilatation du mélange ZrO_2-CeO_2 à 10 o/o en poids de CeO, cuit à 2 200° C.

entre 1 100° et 1 700° C. Au refroidissement, la transformation ZrO_2 « B » $\rightarrow$ ZrO_2 « C » a lieu vers 650° C.

L'éprouvette, après cet essai, présentait de nombreuses petites fentes. Il ne nous a pas été possible d'effectuer d'autres mesures sur cet échantillon (rupture dans le dilatomètre vers 450° C pendant le deuxième essai).

La densité apparente de l'échantillon est de 5,00 à 15°.

Interprétation des résultats. — Ces échantillons contiendraient donc encore de fortes proportions de zircone monoclinique susceptibles d'en provoquer la destruction au cours du chauffage.

On constate cependant un abaissement de la température de la transformation de la zircone avec l'augmentation des proportions de CeO_2 dans les mélanges (tableau XI).

Tableau XI

Pourcentage de CeO_2	Température de la transformation		Coefficient de dilatation $\times 10^{-6}$
	Chauffage	Refroidissement	
5 o/o	950°	Irrégulier	8,0 (20°-950°)
10 o/o	750°-800° C	650°	7,3 (0°-750°)
13,4 o/o	700°	650°	6,6 (0°-700°)

L'abaissement du coefficient de dilatation est dû, sans doute, à la contraction du mélange qui commencerait déjà à basse température (provoqué par la présence de cérine) et viendrait se déduire de la dilatation normale de la zircone monoclinique.

D. — Conclusions des essais sur les mélanges a base de zircone

L'ensemble des résultats obtenus sur les mélanges zircone-magnésie, zircone-chaux, zircone-glucine, zircone-oxyde de cérium peut être résumé de la façon suivante :

1) *La magnésie* (structure cristalline cubique, type chlorure de sodium, rayon de l'ion Mg^{++} : 0,78 Å) ajoutée à la zircone dans de faibles proportions (3 et 5 o/o en poids) est susceptible de donner des produits stables, dont la courbe de dilatation ne présente plus d'anomalie entre 0° et 2 000° C, sous réserve d'une température de cuisson suffisante des échantillons.

2) *La chaux* (structure cristalline cubique, type chlorure de sodium, rayon de l'ion Ca^{++} : 1,05 Å) donne des résultats semblables : on constate déjà une action avec 1 o/o seulement de chaux ajoutée au mélange (abaissement de la température du début de la transformation de la zircone au chauffage.

3) De faibles quantités de bioxyde de cérium (structure cristalline cubique, type fluorine, rayon de l'ion Ce^{++++} : 1,02 Å) abaissent la

température de la transformation de la zircone sans toutefois l'empêcher. On sait, d'après C E. Curtiss (58) que l'on peut obtenir la suppression totale de la transformation avec 25,9 mol. o/o de CeO_2 dans le mélange.

4) *La glucine* (structure hexagonale) n'a pas de pouvoir stabilisateur sur la zircone tout au moins lorsqu'elle est présente dans le mélange dans des proportions ne dépassant pas 5 o/o en poids.

Ces essais confirment les possibilités de stabilisation de la zircone avec certains oxydes dont le rayon de l'ion du métal engagé est très voisin de celui de l'ion zirconium Zr^{++++} : 0,80 Å. La magnésie, la chaux, l'oxyde de cérium répondent à ces conditions : on a vu leur action favorable sur la zircone.

Avec la glucine, qui ne répond pas aux conditions mentionnées ci-dessus, je n'ai pas obtenu de bons résultats.

Dans le cas de la magnésie et de la chaux, les courbes de dilatation montrent que l'on peut obtenir la stabilisation de la zircone avec des pourcentages d'oxydes aussi faibles que 3 et 5 o/o de la totalité du mélange : ces résultats s'accordent donc parfaitement avec ceux de O. Ruff et F. Ebert (32) et de F. Gambey et G. Chaudron (44). J'ai montré plus haut que les conclusions de ces auteurs ont été discutées par plusieurs auteurs américains R. F. Geller et P. J. Yavorsky (1), C. E. Curtiss (58) qui n'obtenaient la stabilisation de la zircone qu'avec des quantités plus élevées de chaux ou de magnésie. C'est sans doute à une cuisson insuffisante du mélange qu'il faut attribuer leur échec.

Pour l'oxyde de cérium toutefois, je n'ai pas obtenu de bons résultats avec de faibles quantités de cet oxyde, malgré la température très élevée de la cuisson.

Mécanisme de la stabilisation. — L'examen au microscope polarisant d'une coupe mince d'un mélange zircone-magnésie à 3 o/o en poids de MgO (dont la courbe de dilatation est exempte d'anomalies) indique la présence d'une seule phase composée de gros cristaux *non cubiques*. Par contre, l'étude d'un échantillon à 7,5 o/o de MgO montre une unique phase cubique. Ces résultats confirment ceux de N. Zhirnova (53) sur l'existence de deux zones de solutions solides, l'une monoclinique (de 0 à 13 mol. o/o de MgO, 0 à 4,6 o/o en poids), l'autre cubique (de 13 à 40 mol. o/o de MgO, 4,6 à 18 o/o en poids). La courbe de dilatation d'un mélange à 3 o/o de MgO, c'est-à-dire appartenant à la zone des solutions solides monocliniques ne présentant pas l'anomalie de dilatation de la zircone monoclinique, on peut penser que la stabilisation pourrait être produite par une certaine déformation de la maille de zircone par les ions magnésium en quantité insuffisante pour provoquer l'apparition de la forme cubique.

La structure cristalline de l'oxyde utilisé pour stabiliser la zircone ne semble donc pas constituer un facteur décisif étant donné les résultats positifs obtenus avec la magnésie ou la chaux dont le réseau cristallin est du type cubique à faces centrées, c'est-à dire différent de celui de la zircone quadratique (prisme droit à base carrée : hauteur du prisme droit élémentaire : $c = 5,16$ Å ; côté du carré de base : $a = 5,07$ Å.

Avantages de l'emploi de faibles quantités d'oxyde. — D'une manière générale, l'emploi de faibles quantités d'oxyde stabilisant offre les avantages suivants :

1) Le haut point de fusion de la zircone n'est presque pas abaissé par les faibles quantités d'oxyde ajoutées.

2) Dans le cas de la chaux, les produits à faible teneur sont moins poreux, présentent beaucoup moins d'aptitude à la carburation et surtout ne sont pas attaqués par la vapeur d'eau et le gaz carbonique qui provoquent la désagrégation des produits riches en chaux.

3) Enfin, le coefficient de dilatation de ces produits est moins élevé pour des teneurs faibles de chaux ou de magnésie. Ce dernier oxyde surtout, possédant un coefficient de dilatation assez fort ($14,10^{-6}$), augmente fortement le coefficient des mélanges auxquels il est ajouté.

Les mélanges à faible teneur auront donc une meilleure résistance aux chocs thermiques.

Avantages de la fusion des mélanges. — L'emploi de faibles quantités d'oxyde stabilisateur nécessite des températures de cuisson élevées afin d'assurer la dissolution totale de l'oxyde dans la zircone. La fusion du mélange, comme opération intermédiaire de la fabrication des réfractaires de zircone, réalise cette condition de façon parfaite.

Une bonne méthode de préparation des réfractaires de zircone stabilisés avec de faibles quantités d'oxyde étranger semble donc devoir comporter les étapes suivantes :

1) Fusion du mélange.

2) Broyage.

3) Agglomération sous haute pression en présence d'un plastifiant et d'une certaine quantité de mélange cru.

4) Cuisson à 1 800° C au moins.

On obtiendra de cette manière :

1) Un produit qui ne subira plus de variations de volume en cours d'utilisation lorsqu'il est employé près de son point de fusion c'est-à-dire à des températures supérieures à la température de cuisson.

2) Un produit plus difficilement attaquable par les agents chimi-

ques (présence dans le produit de gros cristaux formés par la fusion à haute température).

Malgré le coût des opérations effectuées à haute température, il semble que les avantages retirés de ce procédé le feront adopter dans la plupart des cas.

CONCLUSIONS

Le dilatomètre optique décrit dans la première partie de ce travail a permis d'étendre jusqu'à 2 300° C l'emploi de l'analyse dilatométrique, utilisée dans la plupart des cas jusqu'à 1 200° C seulement. Ces possibilités, ajoutées à la grande facilité d'utilisation en font donc un appareil extrêmement précieux pour toutes les opérations de contrôle à haute température en particulier pour l'étude des matériaux très réfractaires (2 000° à 2 500° C).

J'ai pu à l'aide de cet appareil mesurer jusqu'à 2 300° C les coefficients de dilatation du graphite suivant l'axe sénaire du cristal et perpendiculairement à cet axe. Ces mesures ont été effectuées sur des échantillons constitués de paillettes de graphite naturel, purifiées chimiquement et orientées par compression. J'ai, de cette manière, mis en évidence la très forte anisotropie de dilatation du cristal de graphite. Les coefficients trouvés sont (entre 0° et 2 300°) :

Suivant l'axe sénaire : $23{,}4 . 10^{-6}$.

Perpendiculairement à cet axe : $2{,}5 . 10^{-6}$.

Les essais ont montré qu'il subsistait encore dans les éprouvettes une certaine désorientation, très faible dans celles préparées par compression latérale, mais assez intense toutefois dans les échantillons préparés par compression en bout. J'ai signalé les causes de ces désorientations et indiqué les précautions à prendre pour les réduire au minimum. Il m'a été possible, en prenant pour base les coefficients de dilatation observés par Nelson et Riley, de calculer le pourcentage de paillettes désorientées, contenues dans mes échantillons. Tenant compte de ces résultats, j'ai pu déterminer les coefficients de dilatation vrais du graphite à très haute température : les valeurs trouvées sont en bon accord avec celles prévues par les relations thermodynamiques calculées par D. P. Riley :

$$\beta = 15 . 10^{-6} + 1 . 10^{-8} \, T$$
$$\beta_1 = 1{,}5 . 10^{-6} + \text{Cte}.$$

Dans la deuxième partie de mes essais, j'ai cherché à déterminer

la nature et les pourcentages minima d'oxydes réfractaires qu'il faut ajouter à la zircone pour en obtenir la stabilisation. Mes essais ont porté sur des mélanges de zircone contenant de faibles quantités (1, 3, 5 ou 10 o/o) de magnésie, de chaux, de glucine ou de bi-oxyde de cérium, fondus au four solaire ou frittés à haute température. La dilatation de ces échantillons a été mesurée jusqu'à 2 000° C en atmosphère d'azote. Les résultats obtenus confirment qu'il est possible de supprimer la transformation de la zircone et d'obtenir sa stabilisation par addition de 3 ou 5 o/o en poids de chaux ou de magnésie à la condition que ces oxydes soient parfaitement mis en solution solide. Le coefficient de dilatation de ces mélanges est de l'ordre de 11.10^{-6} entre 0° et 1 500° C, c'est-à-dire assez peu différent de celui de la zircone quadratique. Je n'ai pas obtenu de résultats positifs avec l'oxyde de glucinium et le bioxyde de cérium. Avec ce dernier on constate toutefois une nette diminution de la température de transformation de ZrO_2 en fonction des pourcentages d'oxyde ajouté. J'ai également montré que l'addition à la zircone de faibles quantités de CaO ou de MgO provoque, non seulement la disparition du point de transformation de 1 100° C mais lui confère jusqu'à 2 000° une parfaite stabilité au point de vue dilatométrique.

Ces quelques résultats mettent en évidence tout l'intérêt de l'étude dilatométrique à haute température des matériaux très réfractaires à base d'oxyde pure. Il n'est pas douteux que l'application de cette méthode permettra de réaliser de nouveaux mélanges utilisables dans le domaine des températures très élevées. C'est actuellement le but de mes recherches.

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. F. Geller et P. J. Yavorsky. — *J. Res. Nat. Bur. Standards*, 1945 [1], **35**, 87.
Résumé dans : *Ceram. Abs.*, 1945 [10], **24**, 191.
(2) R. A. Heindl. — *Bur. Standards. J. Research*, 1933 [10], 715.
(3) H. Ebert et C. Tingwald. — *Phys. Ztg.*, 1936, **37**, 471.
Résumé dans : *Ceram. Abs.*, 1937 [1], **16**, 21.
(4) H. Salmang et F. Gareis. — *Sprechsaal*, 1935, **68**, 439, 455, 467 et 479.
(5) J. Demarquay. — *C. R.*, 1945, **220**, 81.
(6) A. Cotton (Remarque sur la communication de M. Pierrey). — *C. R.*, 1946, **223**, 501.
(7) H. Fizeau. — *C. R.*, 1865, **60**, 1161.
(8) H. Fizeau. — *C. R.*, 1866, **62**, 1101, 1133.
(9) H. Fizeau. — *C. R* , 1869, **58**, 1125.
(10) H. Muraoka. — *Ann. der Physik*, 1881, **13**, 307.
(11) J. Monckmann. — *Proc. Roy. Soc. of London*, 1888, **44**, 220.
(12) Joly. — *Scientific Trans. Royal Dublin Soc.*, 1898 [2], **6**, 283.
(13) Dewar. — *Proc. Roy. Soc. of London*, 1902, **70**, 237 ; *Chem. News*, 1920, **85**, 77.
(14) Stewart. — *Phys. Rev.*, 1908, **26**, 333.
(15) Rontgen. — *Sitzungsberichte der Mathematisch-Physicalischen Klasse der K. B. Akademie der Wissenschaften zu Munchen*, 1912, vol. **42**, 381.
(16) A. L. Day et R. B. Sosman. — *Ind. Eng. Chem.*, 1912, **4**, 490 ; *J. Wash. Acad. Sc.*, 1912, **2**, 284.
Voir aussi : A. L. Day, R. B. Sosman et Hostetter. — *Amer. J. Sciences*, 1914 [4], **37**, 1.
(17) Sieglerschmidt. — *Mitteilungen aus dem Materialprufungsamat* (Berlin, Dahlem), 1920, **38**, 182.
(18) Backhurst. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1923, **102**, 340.
(19) Chaney. — *International Critical Tables*, 1927, vol. **2**, 303.
(20) P. Hidnert et W. T. Sweeney. — *Techn. Pap. Bur. Stand. Wash.*, 1927, **1**, 223.
(21) P. Hidnert. — *Bur. Standards. J. Research*, 1934, **13**, 38.
(22) H. D. Erfling. — *Ann. Phys. Leipzig*, 1939, **34**, 136.
(23) Nelson et Riley. — *Proc. Phys. Soc.*, 1945, **57**, 477.
(24) A. E. van Arkel. — *Physica*, 1924, **4**, 286.
(25) J. Bohm. — *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 1925, **149**, 217.
(26) F. H. Norton. — *J. Am. Ceram. Soc.*, 1925, **8**, 799.
(27) G. B. Merritt. — *Trans. Electrochem. Soc.*, 1926, **50**, 283.
(28) Yardley. — *Min. Mag.*, 1926, **21**, 169.
(29) V. M. Goldschmidt. — *Naturwissenschaften*, 1926, **14**, 477.

(30) W. P. Davey. — *Phys. Rev.*, 1924, **23**, 763 ; 1926, **26**, 798.
(31) H. V. Wartenberg, H. Linde et R. Jung. — *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 1928, **176**, 349.
(32) O. Ruff et F. Ebert. — *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 1929, **180**, 19.
Résumé dans : *Ceram. Abs.*, 1929 [9], **8**, 660.
(33) O. Ruff, F. Ebert et E. Stephan. — a) *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 1929, **180**, 215.
Résumé dans : *Ceram. Abs.*, 1929 [10], **8**, 749.
b) *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 1930, **185**, 221.
Résumé dans : *Ceram. Abs.*, 1930 [11], **9**, 941.
(34) H. V. Wartenberg et H. Werth. — *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 1930, **190**, 178.
Résumé dans : *Ceram. Abs.*, 1930 [11], **9**, 941.
(35) W. M. Cohn et S. Tolksdorf. — *Z. Physik. Chem.*, 1930, **8**, 331.
Résumé dans : *Ceram. Abs.*, 1931 [8], **10**, 604.
(36) R. Thilenius et H. Holzmann. — *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 1930, **189**, 367.
(37) W. M. Cohn. — *Keram. Rundschau*, 1930, **38**, 721, 753, 777, 783 ; *Ber. deut. Keram. Ges.*, 1931, **12**, 118.
(38) O. Ruff, F. Ebert et H. V. Wartenberg. — *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 1931, **196**, 335.
Résumé dans : *Ceram. Abs.*, 1933 [1], **12**, 36.
(39) H. V. Wartenberg et W. Gurr. — *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 1931, **196**, 374.
(40) J. B. Austin. — *J. Am. Ceram. Soc.*, 1931, **14**, 475.
(41) H. V. Wartenberg et E. Prophet. — *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 1932, **208**, 369.
(42) F. Ebert et E. Cohn. — *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 1933, **213**, 321.
Résumé dans : *Ceram. Abs.*, 1934 [7], **13**, 181.
(43) C. F. Comstock. — *J. Am. Ceram. Soc.*, 1933 [1], **16**, 12.
Résumé dans : *Verres et réfractaires*, juin 1947.
(44) F. Gambey et G. Chaudron. — *Congrès Chim. Ind.*, 1934, 14e Congrès, Paris.
Résumé dans : *Ceram. Abs.*, 1937 [3], **16**, 102.
(45) W. M. Cohn. — Preprint d'un travail présenté à la 68e Assemblée Générale de la Electrochem. Soc. (octobre 1935) ; *Trans. Electrochem. Soc.*, 1935, **68**, 65.
Résumé dans : *Ceram. Abs.*, 1939 [9], **18**, 244.
(46) H. K. Richardson. — *J. Am. Ceram. Soc.*, 1935, **18**, 65.
(47) A. Rieke et H. Ungewiss. — *Ber. deut. Keram. Ges.*, 1936, **17**, 237.
(48) Partridge et Lait. — *J. Soc. Glass. Techn.*, 1936, **20**, 200.
(49) W. Bussein, C. Schusterius et H. Ungewiss. — *Ber. deut. Keram. Ges.*, 1937 [18], **10**, 433.
(50) *a*) H. V. Wartenberg, H. J. Reusch et E. Saran. — *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 1937, **230**, 257.
b) H. V. Wartenberg et K. Eckhardt. — *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 1937, **232**, 179.
Résumé dans : *Ceram. Abs.*, 1940 [4], **19**, 100.

(51) G. L. Clark et D. E. Reynolds. — *Ing. Eng. Chem. (Ind. Ed.)*, 1937, **29**, 711.
Résumé dans : *Ceram. Abs.*, 1937 [8], **16**, 259.
(52) E. Ryskewitch. — *Chem. App.*, 1937, **24**, 137.
(53) N. Zhirnova. — *Zhur. Priklad. Khim.*, 1939, **12**, 1278.
Résumé dans : *Ceram. Abs.*, 1940 [8], **19**, 20.
(54) K. Kreidl. — *J. Am. Ceram. Soc.*, 1942, **25**, 129.
Résumé dans : *Verres et réfractaires*, août 1947.
(55) R. F. Mather. — *J. Am. Ceram. Soc.*, 1942, **25**, 93.
(56) E. Trombe, M. Foex et Mlle Henry La Blanchetais. — *C. R.*, 1946, **223**, 317 ; *Ann. Chim.*, 1947, **2**, 385.
(57) G. R. Pole, A. M. Beinlich et N. Gilbert. — *J. Am. Ceram. Soc.*, 1946 [8], **29**, 208.
(58) C. E. Curtiss. — *J. Am. Ceram. Soc.*, 1947 [6], **30**, 180.
Résumé dans : *Verres et réfractaires*, août 1947.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Conductibilité électrique des semi-conducteurs à haute température.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 13 Juin 1948.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. CABANNES.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

J. SARRAILH.

DÉPOT LÉGAL : 1948, 4e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 946. MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL. N° 988. — 12-1948.